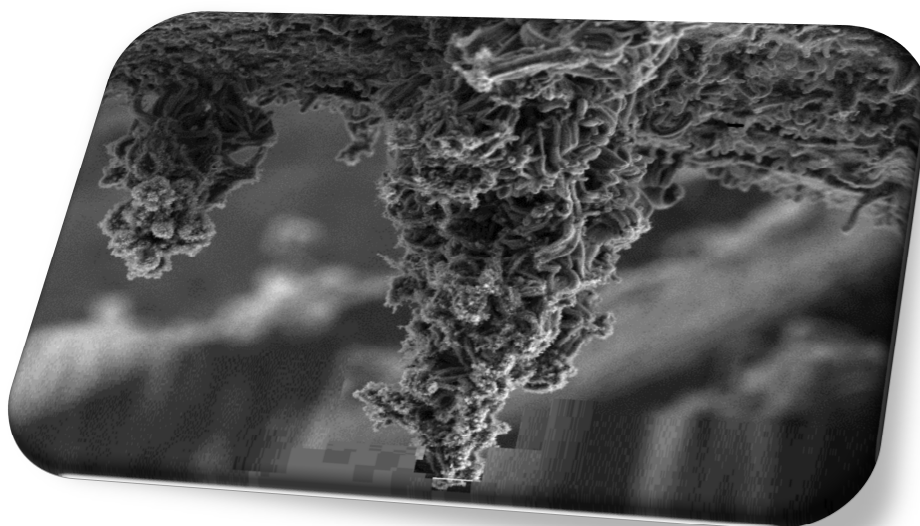




Universidad
Carlos III de Madrid

DEPARTAMENTO DE CIENCIA E INGENIERIA DE
MATERIALES E INGENIERIA QUIMICA



INGENIERIA INDUSTRIAL
PROYECTO FIN DE CARRERA

“Crecimiento de nanotubos de carbono sobre materiales de
uso convencional en ingeniería”

Alumno: MÁXIMO GARCÍA RUIZ
Directora: MARIA EUGENIA RABANAL
Tutor: JUAN JOSE VILATELA

Octubre 2012



Agradecimientos:

A María Eugenia Rabanal, mi directora del proyecto. Le agradezco su paciencia, esfuerzo y dedicación, todo lo que me ha enseñado en estos meses y por transmitirme esa ilusión por la investigación.

A Juan José Vilatela, por transmitirme sus grandes conocimientos. También por su paciencia. Ha sido un gran honor conocerle y que me explicara todo y me prestara tanta atención cuando la necesitaba.

También a Cristina por su excelente manejo del SEM, a Juan Carlos, siempre atento y de gran ayuda en cualquier problema técnico que tenía.

Por otra parte también le quiero agradecer su atención y apoyo a Nacho, también a Isabel por su ayuda con el TEM.

Y por supuesto a mis padres, sin ellos no hubiera sido posible llegar a realizar este proyecto, porque nunca hubiera acabado, ni tan siquiera empezado la carrera.



Tabla de contenido

1. RESUMEN.....	6
2. ABSTRACT	7
3. OBJETIVOS	8
3.1. Objetivo General	8
3.2. Objetivos Específicos	8
4. INTRODUCCIÓN	9
4.1. Nanotecnología	9
4.2. Nanotubos de carbono	10
4.2.1. Contexto histórico nanotubos de carbono.....	10
4.2.2. Propiedades nanotubos de carbono	13
4.2.3. Tipos de nanotubos de carbón	17
4.2.4. Potenciales aplicaciones de nanotubos de carbono	19
4.2.5. Métodos de síntesis para el crecimiento de nanotubos de carbono	21
4.2.5.1. Síntesis por el método de descarga de arco.....	21
4.2.5.2. Chemical Vapor Deposition (CVD)	23
4.2.5.3. Método de spray pirolisis	24
4.2.5.4. Ablación láser	25
4.2.6. Precusores para el crecimiento de nanotubos de carbono	26
4.2.6.1. Tetraetil Ortosilicato (TEOS)	26
4.2.7. Mecanismos de crecimiento de nanotubos de carbono	28
4.2.8. Precauciones a tener en cuenta en el manejo de CNT's	30
5. METODO EXPERIMENTAL.....	31
5.1. Procedimiento experimental utilizado	31
5.1.1. Montaje atomizador.....	33
5.1.2. Comienzo del crecimiento.....	37
5.1.3. Crecimiento con disolución de TEOS	40
5.2. Técnicas de caracterización de resultados	41
5.2.1. Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)	41
5.2.2. Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM)	43
5.2.3. Técnica de Difracción de rayos-X (DRX).....	45



Crecimiento de nanotubos de carbono sobre materiales de uso convencional en ingeniería

5.2.4.	Espectroscopia RAMAN	46
5.2.5.	Caracterización funcional: Conductividad eléctrica.	47
6.	RESULTADOS	49
6.1.	Optimización de la temperatura	49
6.2.	Evaluación de la zona de crecimiento	55
6.3.	Crecimiento en oblea de silicio	56
6.3.1.	Caracterización morfológica.....	56
6.3.1.1.	Microscopia electrónica de barrido (SEM)	56
6.3.1.2.	Microscopia electrónica de transmisión (TEM).....	58
6.3.2.	Caracterización química.	60
6.3.2.1.	Microscopia electrónica de barrido (SEM)	60
6.3.2.2.	Microscopia electrónica de transmisión (TEM).....	64
6.4.	Crecimiento en sustrato de acero	67
6.4.1.	Caracterización Morfológica	69
6.4.1.1.	Microscopia electrónica de barrido (SEM)	69
6.4.1.2.	Microscopia electrónica de transmisión (TEM).....	72
6.4.2.	Caracterización química	73
6.4.2.1.	Microscopia electrónica de barrido (SEM)	73
6.4.2.2.	Microscopia electrónica de transmisión (TEM).....	77
6.5.	Crecimiento en sustrato cerámico.	80
6.5.1.	Caracterización morfológica.....	80
6.5.1.1.	Microscopia electrónica de barrido (SEM)	80
6.5.2.	Caracterización funcional	82
6.6.	Crecimiento en Fibra de Carbono	84
6.6.1.	Caracterización morfológica.....	85
6.6.1.1.	Microscopia electrónica de barrido (SEM)	85
6.7.	Rayos x	87
6.8.	Raman	88
7.	CONCLUSIONES	90
8.	LINEAS FUTURAS DE INVESTIGACIÓN	91



Crecimiento de nanotubos de carbono sobre materiales de uso convencional en ingeniería



1. RESUMEN

Los nanotubos de carbono son una forma alotrópica del carbono, como el diamante o el grafito, que, debido a sus propiedades físicas, mecánicas y eléctricas están generando un gran interés de investigación en los últimos años.

Típicamente, éstos son formados a partir de precursores tales como el monóxido de carbono, metano, acetileno, tolueno, alcohol, etc.

En este proyecto se utilizó tolueno para la síntesis, empleando ferroceno como catalizador. El método utilizado para llevarlo a cabo, fue el de spray pirolisis. Éste método consiste en la nebulización de una solución del hidrocarburo precursor - catalizador hacia el interior de un tubo de cuarzo colocado dentro de un horno tubular con un flujo de argón como gas de arrastre.

Durante el proceso de optimización, se ha llevado a cabo una serie de experimentos en los que se han cambiado distintos parámetros. El más influyente fue la temperatura del horno, cuyo rango de temperaturas ha variado desde 750°C hasta 900°C.

Se han utilizado diferentes técnicas de caracterización para la evaluación de las características de los CNT's obtenidos. Las técnicas utilizadas han sido difracción de rayos x (DRX), microscopia electrónica de barrido (SEM) y de transmisión (TEM) y por último, espectroscopia RAMAN.

Como resultados, se ha conseguido crecer nanotubos de carbono en materiales convencionales en ingeniería tales como obleas de Silicio, acero, cerámica, y fibra de carbono. Esto ha sido posible utilizando una disolución precursora de Tetraetil Ortosilicato (TEOS) para formar una capa de SiO₂ previa a la síntesis de CNT's y posteriormente empleando la disolución de tolueno Ferroceno anteriormente citada.

Conseguir crecer nanotubos de carbono en distintos materiales puede ser muy útil, ya que los materiales nanorreforzados con nanotubos de carbono destacan por su uso estructural, ya que aprovechan las propiedades mecánicas de éstos dando lugar a compuestos ligeros y con gran resistencia mecánica.



2. ABSTRACT

Carbon nanotubes are a allotropic carbon form, like diamond or graphite. These have excellent physic, mechanic and electrical properties.

Usually, CNT's are formed from precursors like carbon monoxide, methane, toluene etc.

In this project, we used toluene for synthesis, adding ferrocene as catalyst. Spray pyrolysis was the method used in experiments. This method consists on creating a mist of de dissolution of hydrocarbon /precursor – catalyst inside quartz tube which is within a tubular tube with a argon flow as carrier gas.

During optimization process, we did several experiments to get the best parameters. Most influential was the oven temperature, which varied from 750°C to 900°C.

In this project, We have used different characterization technics in order to analyze the features of the CNTs obtained. These technics have been x-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and transmission (TEM) and finally, RAMAN spectroscopy.

Once optimized the process and analyzed the results, we checked that we achieved growing carbon nanotubes in conventional materials in engineering like silicon wafers, steel, bricks and carbon fiber. Growing CNT's in these materials we have used a precursor dissolution of tetraethyl orthosilicate (TEOS). With this dissolution creates a SiO_2 layer previously to use Toluene – ferrocene dissolution.

Getting grow carbon nanotubes in several materials may be very useful because nano materials reinforced with carbon nanotubes structure notable for its structural use. It's because carbon nanotubes are lightweight and high mechanical strength.



3. OBJETIVOS

3.1. Objetivo General

Llevar a cabo y optimizar el proceso de crecimiento de nanotubos de carbón a partir de la descomposición de un aerosol estequiométrico con la disolución de ferroceno en tolueno, empleando el método de spray pirolisis para ello.

3.2. Objetivos Específicos

- Evaluar el efecto de la temperatura en la síntesis de CNT's por spray pirolisis de tolueno usando ferroceno como catalizador manteniendo el flujo de la mezcla hidrocarburo/catalizador y la concentración del catalizador constante y variando la temperatura de síntesis en un intervalo de 700-950 °C.
- Crear CNT's en distintos sustratos a parte del cuarzo introduciendo previamente a la disolución de Tolueno-Ferroceno, una de Tetraetil Ortosilicato puro durante 15 min para conseguir crecer una película de SiO₂ en el sustrato a estudiar.
- Caracterizar morfología (estructural y química) los nanotubos obtenidos mediante microscopia de barrido (SEM), microscopia de transmisión (TEM), difracción de rayos X (XRD) y espectroscopia Raman.



4. INTRODUCCIÓN

4.1. Nanotecnología

Se podría definir la nanotecnología como el estudio, diseño, síntesis, manipulación y aplicación de materiales y aparatos a través del control de la materia a nanoescala.

Se podría decir que se empieza a hablar de nanotecnología a partir de los años 50 cuando se empieza a trabajar de forma experimental sobre pequeñas partículas metálicas. En aquellos tiempos apenas se había estudiado el tema, y ni tan siquiera se conocía el término nanotecnología. Es a partir de 1959 a raíz de las propuestas de Richard Feynman cuando empieza a producirse un desarrollo más notable de esta disciplina.¹ Richard Feynman, premio Nobel de Física, propuso fabricar productos en base a un reordenamiento de átomos y moléculas. En 1959, el gran físico escribió un artículo que analizaba cómo los ordenadores trabajando con átomos individuales podrían consumir poquísima energía y conseguir velocidades asombrosas. Por estos y otros descubrimientos, R. Feynman es considerado el padre de la nanociencia.

Sin embargo, no fue hasta los años 80, con la aparición de los métodos apropiados para la fabricación de nanoestructuras, cuando tuvo lugar un incremento notable de la actividad de investigación en este ámbito.

Es a partir de esos años cuando se descubre que al manipular la materia a escala tan minúscula de átomos y moléculas, aparecen fenómenos y propiedades totalmente nuevas.

Existe un gran consenso en que la nanotecnología nos llevará a una segunda revolución industrial en el siglo XXI ya que supondrá numerosos avances para muchas industrias y nuevos materiales con propiedades extraordinarias (desarrollar materiales más fuertes que el acero pero con solamente diez por ciento el peso por ejemplo)

Además se crearán nuevas aplicaciones informáticas con componentes increíblemente más rápidos o sensores moleculares capaces de detectar y destruir células cancerígenas en las partes más delicadas del cuerpo humano como el cerebro, entre otras muchas aplicaciones.



Se puede decir, por tanto que muchos progresos de la nanociencia estarán entre los grandes avances tecnológicos que cambiarán el mundo.²

4.2. Nanotubos de carbono

4.2.1. Contexto histórico nanotubos de carbono

La primera evidencia de la existencia de nanotubos de carbono fue gracias a L. V. Radushkevich y V. M. Lukyanovich. En 1952 publicaron imágenes claras de 50 tubos de carbono de diámetro nanométrico en el diario oficial de química física en la Unión Soviética.

Sin embargo, este descubrimiento pasó inadvertido, ya que hasta antes de 1985, se pensaba que solo había dos formas ordenadas de carbón elemental: el grafito y el diamante. Pero en 1985 químicos de la Universidad de Sussex (Reino Unido) con ayuda de varios científicos de la Universidad de Rice (Estados Unidos), demostraron la existencia de una nueva familia de formar elementales de carbón, denominados fullerenos. Los fullerenos son moléculas huecas de carbono, que poseen anillos pentagonales y hexagonales. En 1996, Smalley, Kroto y Curl ganaron el premio Nobel de química por este descubrimiento.

Pero si hablamos concretamente de nanotubos de Carbono, éstos fueron identificados como moléculas relacionadas al C₆₀ en 1991 por Sumio Iijima, un ingeniero Japonés de la empresa NEC. En la figura 2 se puede observar la diferencia entre las distintas formas alotrópicas del carbono

Los nanotubos de carbono, desde el principio de su descubrimiento mostraron importantes efectos cuánticos debidos a su estructura casi unidimensional, lo que incentivó a numerosos científicos a trabajar con ellos.

A partir del descubrimiento los científicos buscaron la forma de producirlos en el laboratorio. Desde entonces se ha avanzado mucho en los distintos métodos de síntesis que han ido surgiendo, así como en los de caracterización, purificación y separación.

Desde el principio, la teoría predijo excepcionales propiedades para los nanotubos de carbono, que han podido ser comprobadas experimentalmente a medida que ha evolucionado la instrumentación científica. Las propiedades dependen de las dimensiones (diámetro y longitud) y de los defectos presentes en el nanotubo

(vacantes o impurezas ocupando el lugar de los átomos de carbono). Pero también dependen de la forma en que están dispuestos los hexágonos de la lámina de grafito, es decir cómo se enrollaría la hipotética lámina de grafito que daría lugar a nuestro. Los índices de Hamada (n,m) cuantifican esta cualidad de los nanotubos de carbono, dando lugar a tres grandes grupos: nanotubos armchair ($n=m$), nanotubos zigzag ($m=0$) y nanotubos chiral ($n \neq m \neq 0$).

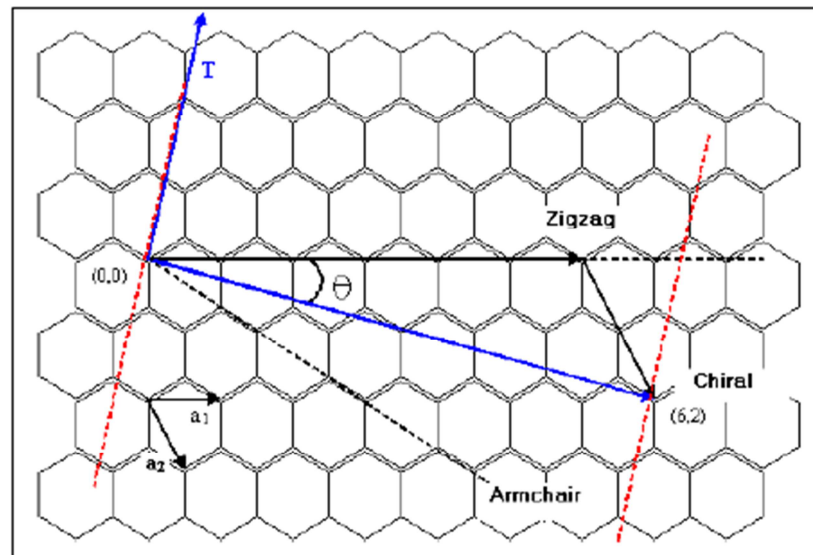
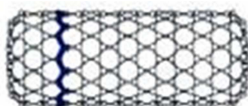
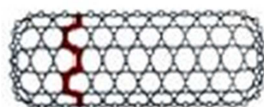


Figura 1. Un nanotubo de carbono puede ser construido enrollando una hoja de grafito de tal forma que coincidan dos sitios cristalográficamente equivalentes de la red hexagonal. Además dependiendo de la forma de envolverse se pueden presentar los tres tipos de nanotubos.

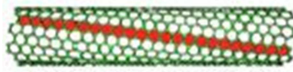
De acuerdo a la forma en que es enrollada la hoja de grafito, se pueden tener tres tipos de nanotubos de carbono:



Nanotubos ZigZag: Tendrán esta denominación si $n=m$ y si además poseen una helicidad de $\Phi=0$



Nanotubos Armchair: Se llamará así cuando $m=0$ y poseen además una helicidad de $\Phi=30$



Nanotubos Chiral: Los nanotubos son tipo chiral si no tienen simetría de reflexión y son no isomórficos.

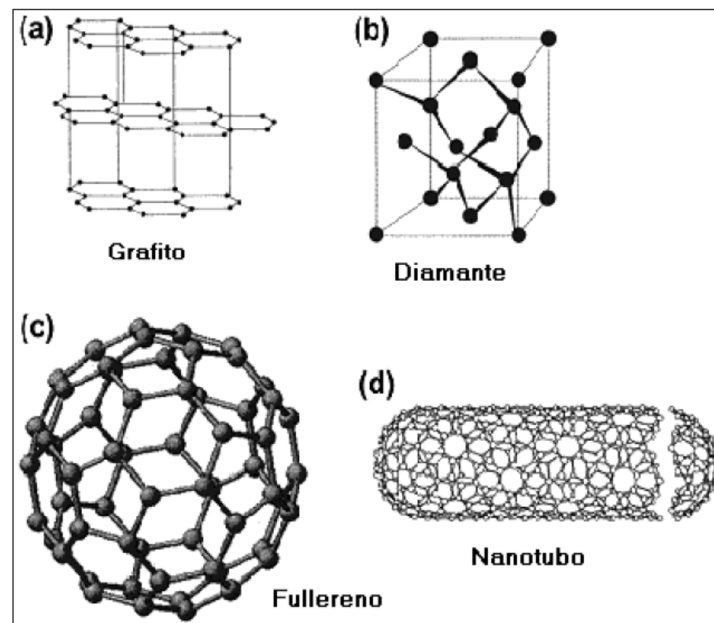


Figura 2. Las distintas formas alotrópicas del carbono: Grafito, Diamante, Fullerenos y Nanotubo.

4.2.2. *Propiedades nanotubos de carbono*³

Los nanotubos de carbono se pueden considerar como una hoja de grafito (un enmallado hexagonal de carbono) enrollada para formar un cilindro. En la figura 3 se puede observar una representación de cómo sería la evolución en la formación de éstos.

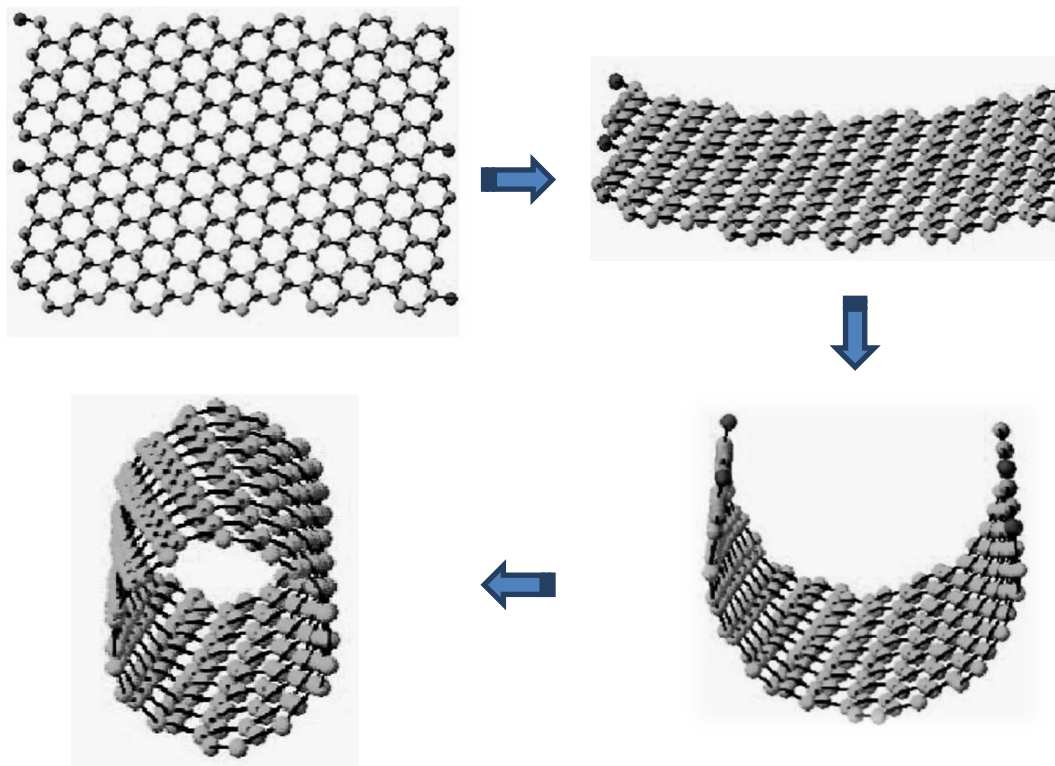


Figura 3. Evolución de la formación de nanotubos de carbono.

Su principal característica, que dará lugar a un buen número de propiedades excepcionales, es que muestran una **relación longitud/diámetro** muy elevada: su diámetro es del orden de nanómetros y su longitud puede variar desde micras hasta milímetros e incluso centímetros



Las peculiares propiedades eléctricas de los nanotubos de carbono son las que han permitido utilizarlos en aplicaciones electrónicas. Puede verse a continuación una tabla resumen en la que se exponen las principales aplicaciones que surgen de cada propiedad.

Propiedad	Aplicación
Metálicos ($n-m=3i$)	Nanocircuitos: Interconectores
Semiconductores ($n-m \neq 3i$)	Nanocircuitos: Diodos, transistores...
Emisión de campo.	Pantallas planas, tubos de rayos catódicos, fuentes de rayos X, amplificación de microondas, microscopios electrónicos de barrido
Resuenan mecánicamente ante una señal electromagnética incidente (por fuerzas de coulomb)	Filtros RF.
Comportamiento resistivo, capacitivo e inductivo.	Filtros RF.
Se deforman en presencia de un campo eléctrico por fuerzas electrostáticas	Memorias.
Transforman la luz en electricidad y producen luz al inyectarles exceso de carga.	Dispositivos optoelectrónicos.

Tal vez la **propiedad eléctrica** más importante de los nanotubos de carbono que determina en electrónica es que pueden ser metálicos o semiconductores. Para que un nanotubo sea metálico debe de cumplirse que la diferencia $n-m$ (n y m son los índices de Hamada, parámetros que indican la forma en que se enrollaría la lámina de grafito que daría lugar al nanotubo) debe ser múltiplo de 3, en caso contrario será semiconductor.

Como detalle, decir que los nanotubos metálicos son capaces de conducir la corriente eléctrica cientos de veces más eficazmente que los cables de cobre tradicionales.

Al margen de estas propiedades, también se ha de decir que los nanotubos de carbono son excelentes conductores de calor, lo que los hace ideales disipadores del calor que se produce en los sistemas electrónicos.



El principal problema de las aplicaciones electrónicas de los nanotubos de carbono es que estos son muy susceptibles al ruido causado por fluctuaciones eléctricas, aunque por otra parte esto es muy útil para su aplicación en sensores.

Un módulo de Young del orden de 1TPa, una resistencia a la tracción en torno a los 50 GPa y una elongación del 10%. Estas propiedades son superiores a las de cualquier material conocido y ya desde el inicio marcaron una línea de investigación para buscar aplicaciones avanzadas.

Precisamente estas excelentes **propiedades mecánicas**, hacen que los nanotubos de carbono puedan ser la base para la formación de nuevos materiales.

Pueden hacerlo de dos formas: o bien agrupándose o bien mezclándose con otros materiales para formar compuestos.

Los nuevos materiales compuestos que incorporan nanotubos de carbono pueden exhibir una o varias de estas características (resistencia mecánica, dureza, tenacidad, flexibilidad y elasticidad), siendo así aptos para aplicaciones muy específicas como las aeroespaciales

Además de las anteriores propiedades, que son las más utilizadas actualmente, estos tienen alguna interesante propiedad más:

_Los nanotubos de carbono son hidrófobos, es decir, repelen el agua. Esta característica puede dar lugar al desarrollo de compuestos con la misma característica.

_Ignífugas. Se ha comprobado experimentalmente que los polímeros reforzados con nanotubos de carbono tienen propiedades ignífugas. El motivo no se conoce todavía muy bien pero podría ser porque al elevarse la temperatura en caso de fuego, los nanotubos se desplazarían hacia la superficie y formarían una red que, aparte de mantener la integridad estructural del polímero, formarían parte de una barrera aislante que protegería al interior del material (hay que recordar que los nanotubos de carbono conducen muy bien el calor en la dirección del eje del nanotubo, pero no transversalmente).

_Químicas: Los nanotubos de carbono son nanotubos de carbono puro, y como tales poseen la riqueza de la química del carbono. Permiten el acoplamiento de estructuras químicas tanto en sus paredes como en los extremos, lo que provoca un cambio en sus propiedades. En el caso de acoplar estructuras químicas en ambos extremos de un nanotubo metálico este facilitaría el transporte de electrones entre ellas, lo cual abre un abanico de posibilidades para nuevas aplicaciones tecnológicas.



_Térmicas: Los nanotubos de carbono, además de ser muy estables a altas temperaturas, como se ha dicho anteriormente, presentan una altísima conductividad térmica (superior a la del diamante) en la dirección del eje. Sin embargo, si se les aplica calor en dirección perpendicular al eje, lo reflejan.

A continuación se muestra una tabla comparativa de las propiedades de nanotubos de carbono con respecto al acero y al cobre:

	CNT's	ACERO*	COBRE
Modulo Elasticidad (E)	1000 GPa	210 GPa	110 GPa
Resistencia a la ruptura	50 GPa	400-500 MPa	140 MPa
Conductividad térmica	3000 W/m/K	47-58 W/m/K	380 W/m/K
Densidad	1.33 – 1.40 g/cm ³	7.83 g/cm ³	8.7 g/ cm ³

Figura 4. Tabla comparativa de las propiedades de distintos materiales.

*Acero laminado.

Respecto al módulo de elasticidad (E) , mientras mayor sea éste, menos flexible o dúctil es el material. El módulo de Elasticidad de los CNT's es aproximadamente unas 5 veces mayor que la del acero y unas 10 veces mayor que la del cobre. Esto implicaría que los nanotubos de carbono fueran muy rígidos y difíciles de doblar. Sin embargo, esto no es exactamente así porque son muy delgados. Es más, como tienen un alto módulo de elasticidad, los nanotubos resultan ser muy elásticos cuando se doblan. De hecho se doblan, pero lo hacen sin romperse y pueden volver a su posición inicial sin sufrir daño alguno. La mayoría de los materiales, de hecho, se parten al doblarse por la presencia de defectos o dislocaciones sin embargo como los nanotubos presentan muy pocos defectos en la estructura de sus paredes esto no ocurre.

Respecto a la resistencia a la tensión es una medida de la cantidad de tensión que se requiere para separar un material en dos partes. La resistencia a la tensión de los nanotubos de carbono es de aproximadamente 50 GPa. Las aleaciones de acero laminado se rompen a unos 500 MPa. Por tanto, los nanotubos de carbono son mucho más resistentes que el acero de alta resistencia.

En conclusión, los nanotubos de carbono son las fibras más fuertes que se conocen. Un solo nanotubo es 20 veces más fuerte que el acero por unidad de peso. Poseen propiedades eléctricas muy interesantes, conduciendo la corriente eléctrica cientos de



veces más eficazmente que los tradicionales cables de cobre, de hecho físicos de Japón han demostrado que los nanotubos de carbono de múltiples paredes totalmente unidos por sus extremos pueden actuar como superconductores a temperaturas tan elevadas como 12 K, es decir, 30 veces más elevada que para los nanotubos de carbono de pared única. Los nanotubos superconductores se podrían utilizar entre otras cosas, en la informática cuántica molecular.⁴

Además de esto los nanotubos de carbono son, también más ligeros por unidad de volumen que la fibra de carbono.

4.2.3. Tipos de nanotubos de carbón

Hay dos tipos de nanotubos de carbón: los de pared sencilla (SWCNTs) y los de pared múltiple (MWCNTs). Los primeros tienen un diámetro de alrededor de 1 nm y una longitud que puede ser muchos miles más grande y tienen un esqueleto de átomos de carbón en arreglo hexagonal. Los SWCNTs se pueden visualizar como una lámina de grafito enrollada en sí misma. Los segundos consisten en múltiples tubos de carbón arreglados concéntricamente, como se puede observar en la Figura 55.

Hay dos modelos que sirven para describir la estructura de estos MWCNTs. El primer modelo es el de la muñeca rusa, láminas de grafito ordenadas en forma de cilindros concéntricos; por ejemplo, un SWCNT dentro de otro SWCNT más pequeño. El segundo es el modelo Parchment, donde una única hoja de grafito es enrollada en sí misma como cuando enrollas una hoja de papel o el periódico.

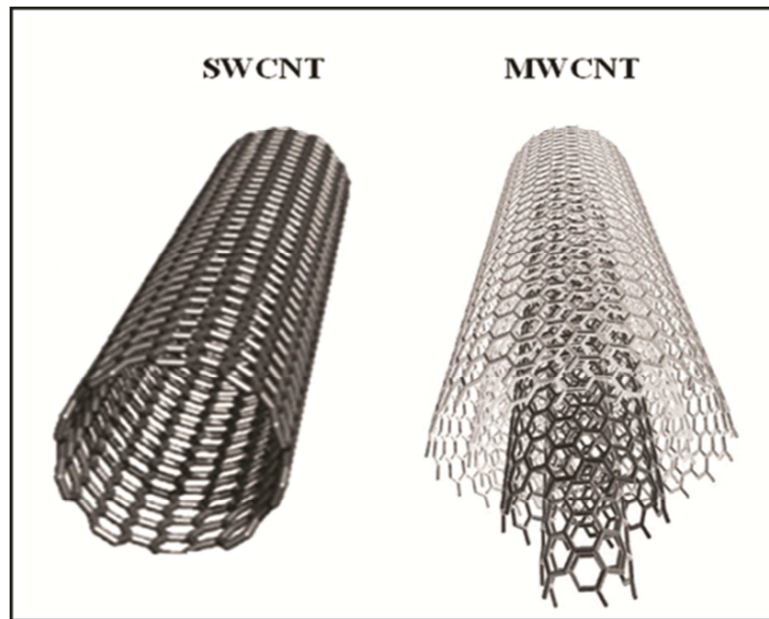


Figura 5. Vista de la diferencia entre SWCNT y MWCNT. Mientras que en los SWNT se aprecia la capa única que va a dar forma al nanotubo, en un MWNT se aprecian varias capas concéntricas.

4.2.4. Potenciales aplicaciones de nanotubos de carbono⁵

_Blindajes. Son barreras físicas que se utilizan para proteger materiales, o seres vivos, contra agresiones externas diversas caracterizadas por una energía determinada que incide sobre ellos. Se han detectado tres tipos de blindajes en los que intervienen compuestos que contienen nanotubos de carbono: electromagnéticos, acústicos y contra impacto.

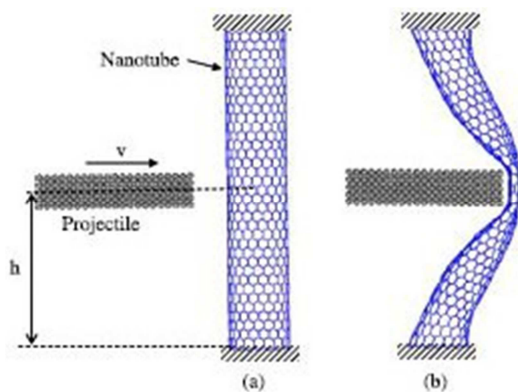


Figura 6. Un posible uso de los nanotubos de carbono puede ser en elementos de blindaje.

Una importante contribución de los nanotubos de carbono a los blindajes es su ligereza, lo que hace posible la obtención de blindajes con muy buenas prestaciones y poco peso.

_Filtros. Dado el diámetro nanométrico de éstos, los nanotubos de carbono bloquean el paso de las partículas que se quieren eliminar. Por tanto se pueden fabricar filtros mediante materiales compuestos en los que los poros son nanotubos de carbono encastrados en otro material que hace de matriz.

_Adsorbente: Un adsorbente es una sustancia que tiene gran capacidad de adsorción, es decir, de atraer y retener en su superficie moléculas o iones de otros cuerpos.

Los nanotubos de carbono tienen capacidad para adsorber ciertas sustancias. Esto, unido a su gran área superficial, los hace aptos para su uso en la filtración de líquidos y gases.

_Absorbente: Ésta consiste en atraer y retener moléculas e iones de otros cuerpos de forma que éstos penetran en el interior del absorbente.



Por poner algún ejemplo, en el laboratorio de materiales de Japón, están estudiando como nanotubos de carbono que contienen galio en su interior pueden absorber vapor de cobre que se deposita en el interior del nanotubo formando una aleación con el galio. Esto puede ser útil para eliminar sustancias radiactivas, ya que el galio tiende a formar aleaciones con metales como el mercurio o el uranio.

_Medicina: Los nanotubos de carbono son sustancias adecuadas para ser portadores de fármacos porque no interaccionarían con éste, conservando por tanto su integridad, son suficientemente resistentes como para no ser alterados durante su tránsito por el interior del cuerpo y por el hecho de estar formados por carbono, sustancia básica en el cuerpo humano, es de esperar que sean totalmente biocompatibles y que pudieran descomponerse y excretarse después de liberar el fármaco.

Además se están haciendo hoy en día experimentos con nanotubos para construir prótesis, sensores para elementos quirúrgicos etc.

_Mecánica: Una de las primeras propiedades que destacaron tras el descubrimiento de los nanotubos de carbono fueron sus propiedades mecánicas: Un módulo de Young del orden de 1TPa, una resistencia a la tracción en torno a los 50 GPa y una elongación del 10%. Estas propiedades son superiores a las de cualquier material conocido y ya desde el inicio marcaron una línea de investigación para ver como poder sacarles partido.

Son muchas las aplicaciones mecánicas y no se van a detallar todas ellas, simplemente decir que actualmente hay elementos mecánicos que van desde actuadores, amortiguadores, elementos de fricción, hasta incluso motores rotativos. De este último un ejemplo puede ser un nanotubo con sus dos extremos sujetos a dos electrodos y suspendido en el aire con una placa metálica pegada en su punto medio. De forma perpendicular a los electrodos que sujetan el nanotubo se disponen otros dos electrodos. Aplicando distintos voltajes a la placa y a los electrodos se consigue que la placa de vueltas. En este caso se aprovechan las propiedades de torsión de los nanotubos.



4.2.5. Métodos de síntesis para el crecimiento de nanotubos de carbono

4.2.5.1. Síntesis por el método de descarga de arco

La descarga de arco es un tipo de descarga eléctrica continua que genera luz y calor intensos; es formada entre dos electrodos enfrentados dentro de una atmósfera de gas inerte a baja presión.

Por los electrodos de grafito, se hace pasar una corriente intensa la cual evapora los átomos de carbono formando un plasma alrededor de los electrodos. En un arco abierto al aire, a presión normal, el electrodo positivo alcanza una temperatura de 3.000 grados centígrados.

Tiene un rendimiento de hasta 30 por ciento en peso, y una de sus ventajas es que al utilizar altas temperaturas y catalizadores metálicos añadidos a las barras, puede producir nanotubos de pared sencilla y múltiple con pocos defectos estructurales. Una de sus limitaciones se basa en que los nanotubos tienden a ser cortos (50 micras o menos) y a depositarse en formas y tamaños aleatorios. Durante el proceso también son formados el carbón amorfo y los fullerenos.

En cuanto a la distribución de diámetros, típicamente se obtiene un amplio rango de diámetros de nanotubos. Además, el crecimiento del nanotubo de $\sim 1\mu\text{m}$ ocurre típicamente en 0.1 s; es decir, cada 10^{-5} s es adicionado un anillo de carbono, que corresponde a un crecimiento lento.

Los nanotubos obtenidos son de pared simple aunque introduciendo ciertos elementos de transición como el Fe, Co, Ni se llega a catalizar nanotubos de pared múltiple.

Sin embargo, aunque la producción de nanotubos mediante este método resulta sencilla y barata, tiene limitaciones para obtener cantidades de nanotubos de carbono de alta calidad. Además los nanotubos tienden a ser cortos y a depositarse en formas y tamaños aleatorios.

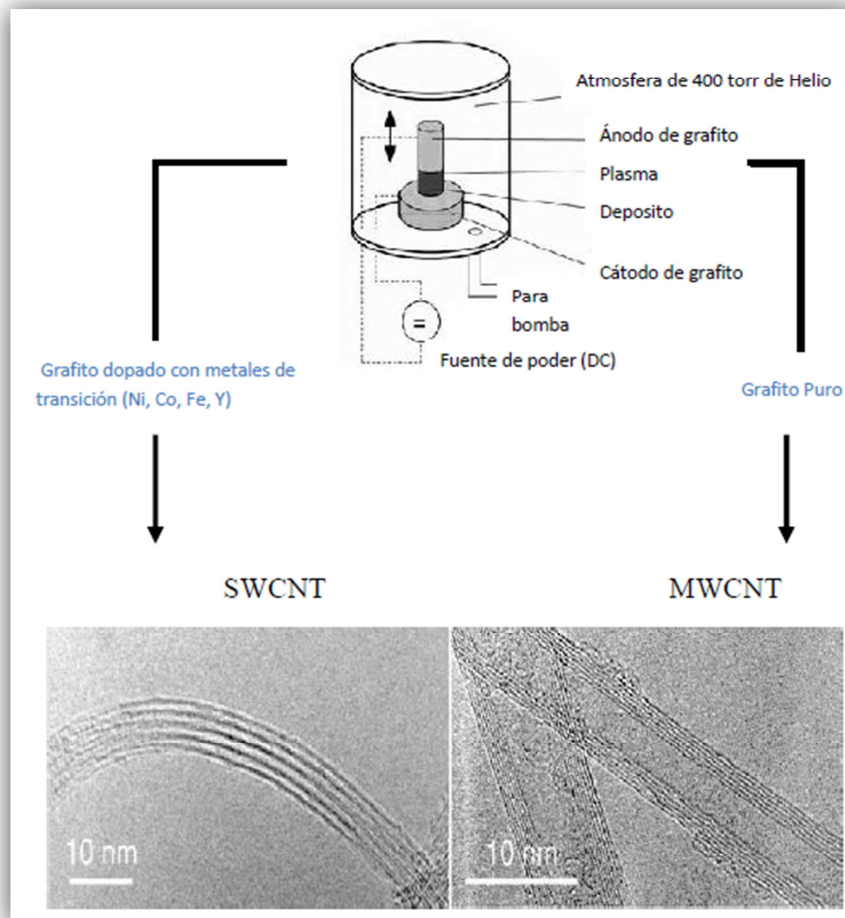


Figura 7. Esquema en el que se muestra el proceso de síntesis por el método de descarga de arco y las posibilidades de obtener, según la configuración, nanotubos de carbono de pared simple o múltiple.

4.2.5.2. Chemical Vapor Deposition (CVD)

Morinubo Endo, de la Universidad de Shinshu en Nagano, fue el primero en introducir este método a la fabricación de nanotubos. En el método clásico se coloca un sustrato que actúa como catalizador de (Fe, Ni, Co) formando una película fina de 1 a 50 nm de espesor en un horno de atmosfera inerte de helio o argón a baja presión, se calienta a 200 grados centígrados para vaporizarlo y lentamente se añade gas metano, acetileno o benceno, liberándose átomos de carbón, que se pueden recombinar en forma de nanotubos. Después en otro horno se eleva la temperatura para llevar a cabo la pirolisis de la solución precursor/catalizador y crear los nanotubos. La Figura 88 muestra una representación gráfica de este método de síntesis de nanotubos.

Debido a las altas temperaturas, el metal (catalizador) se aglutina en nanopartículas separadas que sirven como centros de crecimiento que formaran la base de los nanotubos; por lo tanto, el tamaño de la partícula define el diámetro del nanotubo que será creado. Este método tiene un rendimiento normal de un 20 hasta casi 100 por ciento y una de sus principales ventajas es el de ser el más sencillo de los tres métodos para la producción de nanotubos a escala industrial.

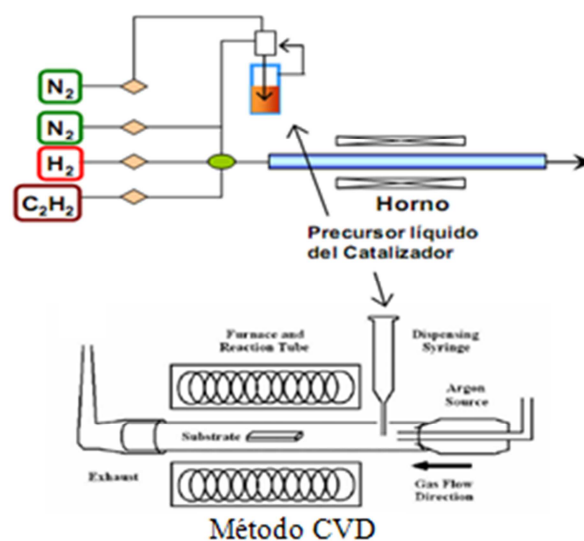


Figura 8. Esquema que muestra el proceso del método CVD.

4.2.5.3. Método de spray pirolisis

En el método de spray pirolisis en un reactor tubular de pared caliente, la solución precursora es atomizada dentro de un reactor de pared caliente cuyas temperaturas hayan sido bien definidas. Las gotas de aerosol son sometidas a evaporación, concentración del soluto dentro de la gota, secado, termólisis de las partículas precipitadas y, finalmente, sinterización para formar partículas sólidas. Las partículas obtenidas se forman dentro de cada gota a través del mecanismo de la precipitación.

El método spray pirolisis es un método derivado del método CVD, el cual es simple y barato comparado con otros métodos. La diferencia básica entre el Spray Pirolisis y el CVD es que en este, la pirolisis del carbón alimentado y la deposición de los nanotubos de carbón ocurren en el mismo horno, en tanto que en el método CVD se requieren dos hornos con dos zonas de temperaturas diferentes para obtener los CNT's. Un horno es utilizado para vaporizar el precursor y el otro horno es utilizado para la pirolisis del carbón contenido en el precursor y la deposición de los CNT's⁶. Recientemente, el método por Spray pirolisis ha atraído mucho atención por su posibilidad de producir CNT's en un escala comercial⁷.

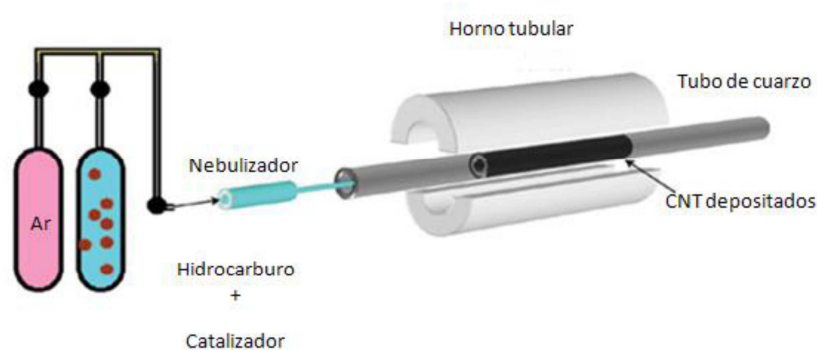


Figura 9. Esquema del proceso de spray-pirolisis

4.2.5.4. Ablación láser

Consiste en el bombardeo de una barra de grafito con pulsos intensos de haz láser, en un reactor a alta temperatura y en presencia de un gas inerte. Así se genera el gas caliente de carbono a partir del cual se forman los nanotubos al condensarse en las paredes frías del reactor.

Los nanotubos obtenidos son de pared única con una gama de diámetros que se puede controlar variando la temperatura de reacción. Es un método con un buen rendimiento pero es muy costoso ya que requiere láseres de alta potencia.

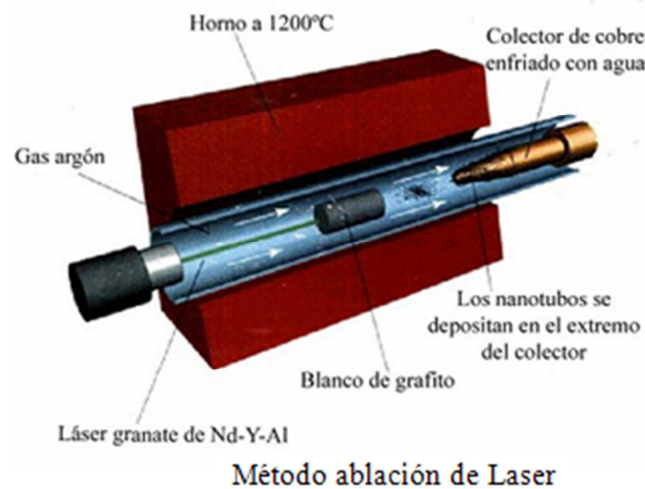


Figura 10. Esquema que muestra el proceso del método ablación laser.



4.2.6. Precursores para el crecimiento de nanotubos de carbono.

Las fuentes de carbón utilizadas convencionalmente para los métodos de ablación laser y el método de descarga de arco, son las barras de grafito, a diferencia de los métodos CVD y spray pirolisis. En éstos, se utiliza un precursor que por lo general es algún hidrocarburo derivado del petróleo como lo es el metano, acetileno, tolueno, etileno, xileno, etc. No obstante, también se ha comenzado a utilizar precursores naturales, tales como el alcanfor, el aguarrás y sus componentes correspondientes.

En cuanto a catalizadores, existen una gran variedad de ellos para la síntesis de nanotubos. Usualmente se utilizan metales de transición como lo es el hierro (Fe), el cobalto (Co) y el níquel (Ni). Los metallocenos sólidos como el ferroceno, el cobaltoceno y el niqueloceno son materiales ampliamente utilizados porque liberan partículas metálicas in situ para mejorar el crecimiento de los CNT's.

En el presente trabajo se utilizó Tolueno como hidrocarburo y ferroceno como catalizador.

4.2.6.1. Tetraetil Ortosilicato (TEOS)

El Tetraetil Ortosilicato, o también llamado comúnmente como TEOS, es un compuesto químico cuya fórmula es $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$.

Tras estudios y búsqueda de información, se averiguó que, para que el catalizador (Fe en este caso) se depositara en un sustrato distinto al del cuarzo, era necesario un compuesto que lo estabilizara e hiciera que éste se quedara en dicho sustrato. Dicho "estabilizador" haría que el Fe permaneciera inalterable, y, al suceder esto, el Tolueno se adheriría a él y comenzaría así el proceso de crecimiento de los CNT's descrito anteriormente.

Un estabilizador ya conocido es el SiO_2 ⁸. El papel de la capa de SiO_2 es suplantar el actual sustrato con una superficie activa para el crecimiento de nanotubos de carbono. Esto es debido a los efectos bien sabidos del SiO_2 en la actividad catalítica y la adherencia a éste de nanopartículas de metales de transmisión.

Al aplicar durante alrededor de 20 min, en aerosol con el método de spray pirolisis con la disolución de TEOS es posible crear esta capa deseada. El método utilizado proporciona una distribución homogénea del SiO_2 en el sustrato, permitiendo que un alto porcentaje sea acoplado a la superficie del sustrato en cuestión. Esto es posible gracias a que se sabe que este compuesto, cuando se alcanzan elevadas temperaturas ($>600\text{ }^\circ\text{C}$), se convierte a dióxido de silicio según la siguiente reacción:

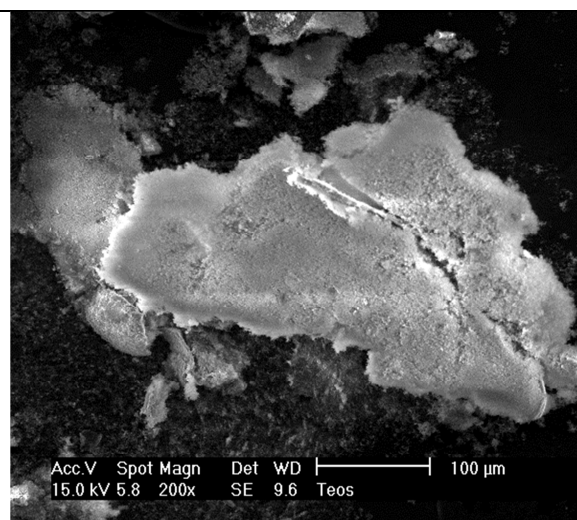
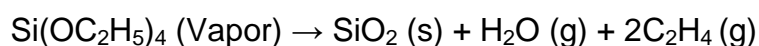


Figura 11. Micrografía que muestra una imagen de TEOS a través de microscopia SEM a 200x.

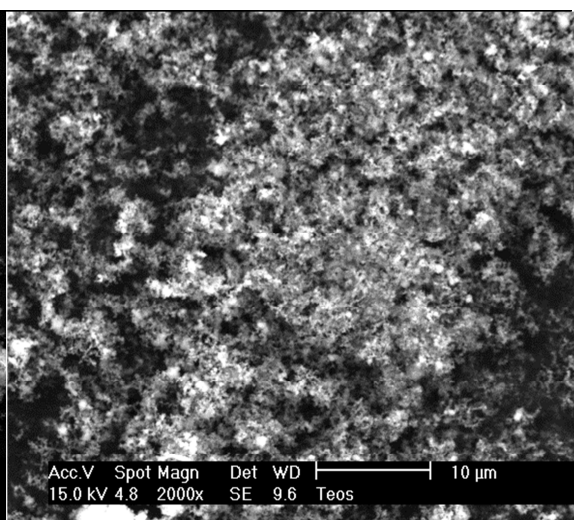


Figura 12. Micrografía de TEOS a través de microscopia SEM a 2000 aumentos.



4.2.7. *Mecanismos de crecimiento de nanotubos de carbono*⁹

La producción de nanotubos comienza con una gota del líquido catalítico. El precursor es gaseoso (esto es posible gracias a la neblina creada por el método de spray pirolisis). El precursor y catalizador son seleccionados de manera que las moléculas del precursor se disocien en la superficie de la gota del catalizador. Para obtener nanotubos de carbono, el proceso empieza con una solución de carbón (en nuestro caso concretamente tolueno) en la partícula catalizadora metálica (Fe en nuestro caso). Después de un tiempo, el material disuelto en el catalizador líquido alcanza la saturación y precipita en la superficie del sustrato en cuestión.

Una vez que el proceso ha empezado, ya hay un transporte continuo en el material que previamente había precipitado. En este momento es cuando los núcleos comienzan a hacerse más largos, y los nanotubos crecen mientras el precursor sea suministrado.¹⁰ ¿Pero cómo crecen?

Hay dos posibles mecanismos:

- a) El primero de ellos es el conocido como el Modelo de punta de crecimiento o Mecanismo de Baker y Harris.¹¹ Cuando la interacción sustrato-catalizador es débil (tiene un ángulo de contacto agudo con el sustrato), el hidrocarburo se descompone en la superficie superior del metal, el carbono se difunde a través del metal, y los CNT's precipitan en la parte del metal. Mientras tanto en la parte superior del metal se sigue produciendo la descomposición de hidrocarburos, y los CNT's continúan creciendo cada vez mas. Una vez que el metal está completamente cubierto con un exceso de carbono, su actividad catalítica y cesa el crecimiento de CNT se detiene.

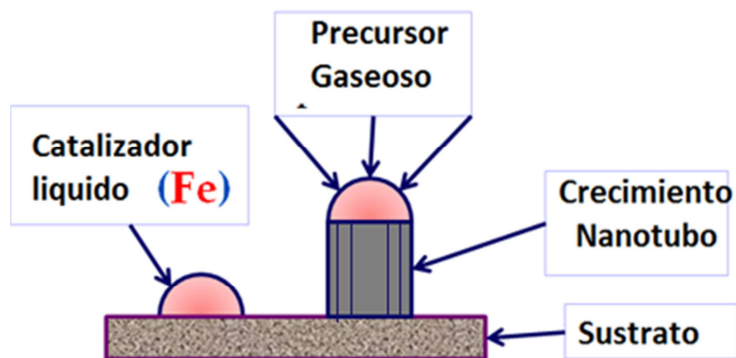


Figura 13. Modelo de la acción catalítica durante la síntesis de nanotubos. Inicialmente el precursor reacciona con el metal catalítico. Por ello es aconsejable seleccionar un metal como precursor que forme una fase líquida junto con el material durante los nanotubos. Después de exceder la solubilidad máxima, el nanotubo es precipitado y éste crecerá tan largo como el precursor le suministre.

- b) Modelo de referencia de crecimiento. Esta teoría postula que las partículas de metal catalizador están flotando o se apoyan sobre el sustrato. El carbón se difunde a lo largo del gradiente de concentración y se precipita en la mitad opuesta, de tal forma que los nanotubos van creciendo y la gota del material catalizador permanece en el sustrato. La diferencia entre la anterior hipótesis es que en la punta del nanotubo no se encuentra Fe, ya que éste queda junto al sustrato. Normalmente esto sucede cuando la interacción entre el catalizador y el sustrato es fuerte (tiene un ángulo de contacto obtuso con el sustrato).

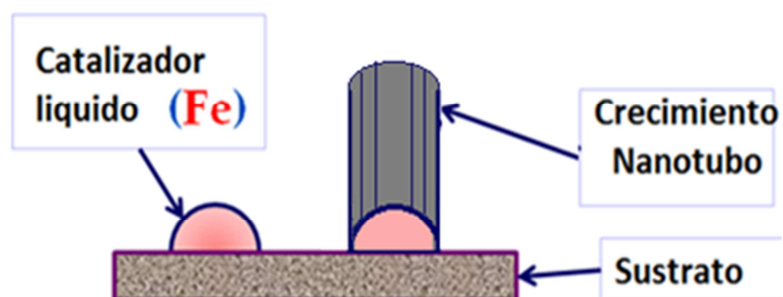


Figura 14. Modelo en el que, a diferencia del anterior caso, la gota de catalizador que inicia el crecimiento del nanotubo permanece en el sustrato y no avanza conforme avanza el crecimiento de éste. Se presume que estas partículas del catalizador son esféricas o con forma de pera (en el caso en que la deposición tuviera lugar en sólo la mitad de la superficie).



4.2.8. Precauciones a tener en cuenta en el manejo de CNT's.

Desde el descubrimiento de los nanotubos de carbono, se han planteado cuestiones acerca de si pueden causar daños y socavar un incipiente mercado. La previsión de ventas de las empresas líderes en nanotubos podría alcanzar los 2.000 millones de \$ anuales en los próximos siete años, según un artículo publicado en los EE.UU. (Chemical & Engineering News).

Respecto a los prejuicios de los nanotubos de carbono, se han hecho estudios en los que se demuestra un posible impacto sobre la salud humana y el medio ambiente.

En este contexto, investigadores de diversos países, han llevado a cabo un trabajo en el que comprueban experimentalmente en ratones que los nanotubos de carbono de ciertas dimensiones provocan daños pulmonares y pleurales que incluso podrían desencadenar el mesotelioma, un tipo de cáncer que afecta a la pleura.

Esto ocurre solamente con aquellos nanotubos largos, mayores a 20 micras, los cuales no pueden ser fagocitados por las células del sistema inmune. Estos nanotubos se comportan de forma muy similar al asbesto (en el que ha sido demostrado que provoca cáncer y enfermedades pulmonares). Éstos resultados tienen una alta probabilidad de ser extrapolables a seres humanos.¹²

La adquisición de nuevas propiedades de los nanomateriales y su pequeño tamaño hace que sean mucho más peligrosos, entre otras cosas, porque esto facilita su asimilación por parte de otras estructuras biológicas. Sin embargo, el principio de precaución no se impone y todavía no se ha desarrollado normativa específica.

Las medidas que se tomaron para garantizar la seguridad del personal en el laboratorio fueron las siguientes:

- Bata de laboratorio
- Sistemas de ventilación local
- Mascarilla con filtro que evite el paso de partículas de tamaño nanométrico.
- Guantes de nitrilo o látex
- Gafas de seguridad
- Control de procesos
- Limpieza con acetona y etanol del tubo y los utensilios una vez utilizados
- Minimizar tiempo de exposición

5. METODO EXPERIMENTAL

5.1. Procedimiento experimental utilizado

El dispositivo experimental que se utiliza para sintetizar las partículas nanoestructuradas, mediante la técnica de spray pirolisis, consta de:

- Una columna para contener la disolución precursora.

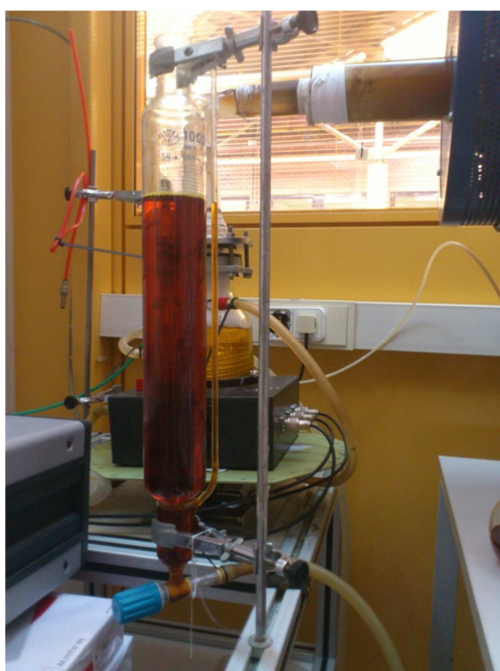


Figura 15. Columna usada para llenar el recipiente de la disolución pertinente

- Un atomizador ultrasónico:

El atomizador utilizado tiene tres transductores piezoeléctricos circulares que vibran cuando se aplica un campo eléctrico de alta frecuencia. Éstos piezoeléctricos están en contacto con la disolución, y al vibrar, convierten la disolución en un aerosol compuesto por finas gotas estequiométricas respecto a la disolución precursora.

Las velocidades de producción son muy bajas por lo que su utilización a nivel industrial es limitada, pero muy recomendable a nivel de laboratorio.



Figura 16. Atomizador utilizado con el que se puede regular la potencia de cada piezoeléctrico independientemente.

- Un horno tubular:

Dicho horno debe tener la suficiente potencia como para poder alcanzar la temperatura requerida y ha de tener el diámetro interno y la longitud suficiente como para albergar el tubo de cuarzo y para que se satisfaga el tiempo mínimo de residencia del aerosol del proceso de spray pirolisis.



Figura 17. Horno tubular utilizado.

5.1.1. Montaje atomizador

Para llevar a cabo las distintas pruebas, primeramente, hubo que renovar los discos piezoeléctricos ya que estaban deteriorados desde su última utilización.



Figura 18. Imagen en la que se observa el atomizador desmontado.

Tras adquirir los transductores piezoeléctricos de 37 mm de diámetro, los cuales permitirán producir esa vibración necesaria para que la disolución cree el deseado aerosol, se introdujeron en el lugar del atomizador correspondiente. Se atornilló y se montaron adecuadamente 3 piezas de teflón necesarias para que la disolución no se derramara por éstos. De esta forma, el montaje quedó estanco, como se puede observar en la figura 19.

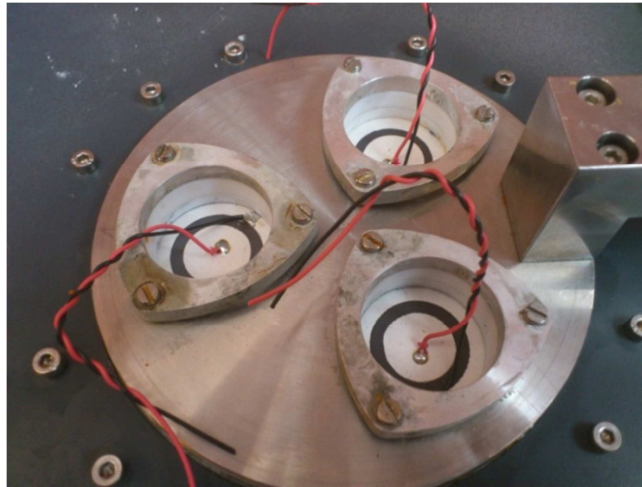


Figura 19. Instalación de los 3 discos piezoeléctricos de 37mm de diámetro que, a través de su vibración, conseguirán crear la neblina deseada para el método de spray pirolisis.

Si no se ajusta bien todo, y se ponen los pertinentes aislantes de teflón, habrá fugas.

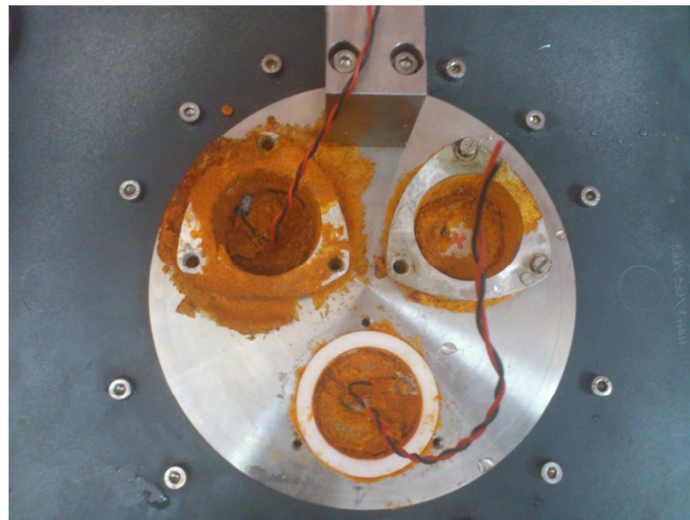


Figura 20. Los fallos en el ajuste de las uniones provocan fugas de disolución, lo que provoca volver a cambiar todo de nuevo ya que entra aire n el circuito y oxida el proceso.

Una vez conseguido esto, se soldaron los cables y se instaló el recipiente en el que se verterá durante su uso, la disolución.

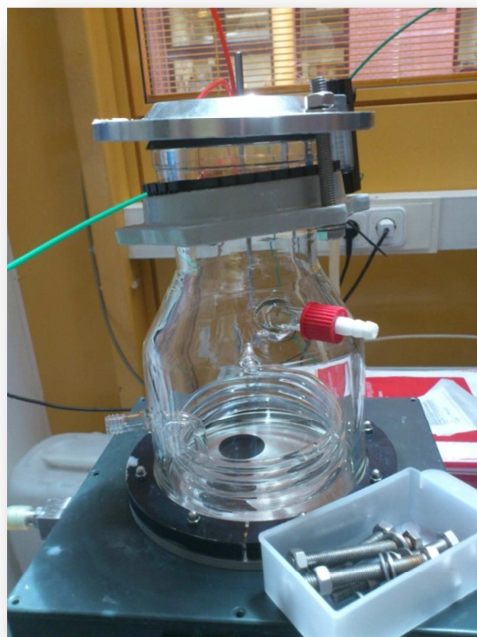


Figura 21. Imagen que muestra el equipo del atomizador, una vez montadas todas sus partes y comprobada su estanqueidad para evitar, posibles fugas de disolución cuando el equipo esté en marcha.

Posteriormente también se optimizó el sistema de vaciado de la vasija para mantener los parámetros y atmósfera del experimento necesarios. Este sistema es bastante útil para vaciar el recipiente cuando se emplea TEOS y posteriormente la disolución de Tolueno- Ferroceno, ya que no hay que desmontar nada del equipo ni desconectar el horno, con lo que se gana tiempo y calidad en los resultados.

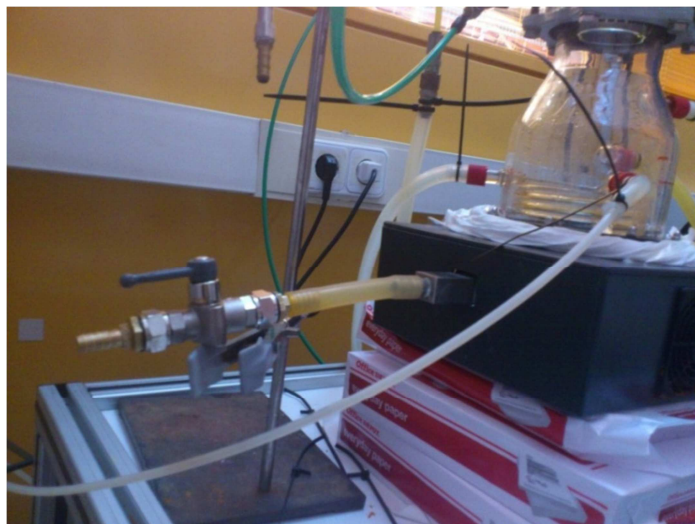


Figura 22. Imagen del grifo instalado con el que se consiguió vaciar el recipiente sin tener que desmontar todo de nuevo.

Una vez montado el equipo y comprobada su estanqueidad se procede a preparar la disolución. Esta debe contener **3,5 g de $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ (Ferroceno) por cada 100 ml Tolueno.**

Tras varias pruebas e intentos se llegó a la conclusión de que es necesario al menos 750 ml de disolución para que se produzca una neblina suficientemente densa como para que precipite en el tubo de cuarzo. Esto es porque, cuanto más lleno esté la vasija, la neblina se crea en un punto más alto, y en consecuencia, menor es el camino recorrido hasta el tubo en el que queremos que crezcan los nanotubos de carbono.

Una vez preparada la disolución, se introduce en el recipiente. Ahora debemos unir el recipiente con el tubo que estará situado en el interior del horno. Esto se hace mediante un codo y un cilindro de cuarzo. Por supuesto se debe comprobar de nuevo la estanqueidad, esta vez de Argón, el cual utilizamos para mantener una atmosfera inerte durante el experimento.



5.1.2. Comienzo del crecimiento.

Una vez montado todo el equipo, se debe encender el horno hasta la temperatura que se precise, más adelante se demostrará que la temperatura óptima es de en torno a los 780°C. Esta operación conlleva alrededor de 45 minutos (obviamente esto depende del horno en cuestión).

Cuando el horno este a la temperatura deseada, se debe abrir la bala de argón y regular el flujo. Concretamente a 2 ml/min en nuestro caso.

Posteriormente, llega el turno de encender el atomizador. Con el recipiente lleno de disolución, lo óptimo es ajustar la potencia de los piezoeléctricos a 3.6 / 3.6 /3.6. (En una escala de 0 a 9).

Una vez que hemos hecho los anteriores pasos, debemos de esperar alrededor de 1h y 30 min.

Las síntesis que se llevaron a cabo fueron muy distintas al principio. Se cambiaron varios parámetros con objeto de conseguir la mejor opción. Fruto de la experiencia, se optimizó el método. He aquí una tabla que muestra todos los parámetros que se variaron durante la optimización de las condiciones experimentales.

En todas las pruebas que se hicieron, el flujo de la mezcla hidrocarburo/catalizador y la concentración del catalizador se mantuvieron constantes. Además, la potencia del atomizador tampoco se modificó en los distintos experimentos.



NOMBRE	Frecuencia (KHz)	Disolución	Gas portador Gas	Caudal (ml/min)	Temp. Horno °C	Potencia Atomizador*	Duración ensayo
NTBS 1	800	Tolueno/Ferroceno	Ar	2	800	5,5/3,5/0	4:00 h
	800	Tolueno/Ferroceno	Ar	2	800	5,5/4/0	7:45 h
NTBS 2	800	Tolueno/Ferroceno	Ar	1	780	4,5/4/0	2:45 h
NTBS 3	800	Tolueno/Ferroceno	Ar	2	800	4,5/4/0	1:45 h
NTBS 4	800	Tolueno/Ferroceno	Ar	2	780	5,5/5/0	3:00 h
NTBS 5	800	TEOS	Ar	1,5	780	4,5/4/0	22 min
	800	Tolueno/Ferroceno	Ar	1,5	850	3,6/3,6/3,6	40 min
NTBS 6	800	TEOS	Ar	1,5	830	3,6/3,6/3,6	15 min
	800	Tolueno/Ferroceno	Ar	1,5	830	3,6/3,6/3,6	1:20 h
NTBS 7	800	Tolueno/Ferroceno	Ar	1	840	3,6/3,6/3,6	1:45 h
NTBS 8	800	Tolueno/Ferroceno	Ar	2	780	3/3,6/3,6	1:45 h
NTBS 9	800	Tolueno/Ferroceno	Ar	2	755	3,6/3,6/3,6	1:30 h
NTBS 10 SI	800	Tolueno/Ferroceno	Ar	2	780	3,6/3,6/3,6	40 min
NTBS 11 Acero	800	Tolueno/Ferroceno	Ar	2	780	3,6/3,6/3,6	1:30 h
NTBS 12	800	TEOS	Ar	2	780	3,6/3,6/3,6	17 min
	800	Tolueno/Ferroceno	Ar	2	780	3,6/3,6/3,6	1:20 h
NTBS 13	800	TEOS	Ar	2	780	3,6/3,6/3,6	20 min
	800	Tolueno/Ferroceno	Ar	2	780	3,6/3,6/3,6	1:15 h
NTBS 14	800	TEOS	Ar	1,5**	780	3,6/3,6/3,6	15 min
	800	Tolueno/Ferroceno	Ar	1,5	780	3,6/3,6/3,6	1:10 h
NTBS 15	800	TEOS	Ar	1,5	780	3,6/3,6/3,6	20 min
	800	Tolueno/Ferroceno	Ar	1,5	780	3,6/3,6/3,6	1:30 h
NTBS 16	800	TEOS	Ar	1,5	780	3,6/3,6/3,6	30 min



	800	Tolueno/Ferroceno	Ar	1,5	780	3,6/3,6/3,6	1:30 h
NTBS 17	800	TEOS	Ar	1,5	780	3,6/3,6/3,6	17 min
	800	Tolueno/Ferroceno	Ar	1,5	780	3,6/3,6/3,6	1:15 h
NTBS 18	800	TEOS	Ar	1,5	780	3,6/3,6/3,6	20 min
	800	Tolueno/Ferroceno	Ar	1,5	780	3,6/3,6/3,6	1:35 h
NTBS 19	800	TEOS	Ar	1,5	780	3,6/3,6/3,6	18 min
	800	Tolueno/Ferroceno	Ar	1,5	780	3,6/3,6/3,6	1:20 h
NTBS 20	800	TEOS	Ar	1	780	3,6/3,6/3,6	20 min
	800	Tolueno/Ferroceno	Ar	1	780	3,6/3,6/3,6	2:15 h

* Las unidades son en una escala de 0 a 9.

**La variación del caudal de Argón fue a raíz del cambio de la bala.

Después de ese tiempo se debe desconectar el equipo. Primeramente el atomizador, después el horno, y por último el argón hasta que la temperatura baje y no exista posibilidad de oxidación del carbono formado tras la síntesis.

Con el tubo a temperatura ambiente se procede a desmontar el equipo, teniendo especial cuidado con el tubo ya que, en cuyo interior tiene depositados los nanotubos de carbono.

Para extraer estos se debe raspar la superficie interior del tubo y depositar el material obtenido en un lugar seco y limpio para no contaminar las muestras. Después de esto, se guardaran las muestras en viales.

5.1.3. Crecimiento con disolución de TEOS

Las etapas se pueden esquematizar en esta gráfica:



Figura 24. Ejemplo de sustrato introducido en el tubo de cuarzo para llevar a cabo la síntesis



Figura 23. Se introduce TEOS en el recipiente. Se activará el atomizador durante 15 min para formar la deseada capa de SiO₂.

15 min TEOS



Figura 26. Tras estos 2 procesos y la espera hasta que el horno se enfríe, se recogerá el sustrato en el cuál, habrán crecido nanotubos.



Figura 25. Posteriormente se vacía el recipiente que contenía TEOS y se introduce nuestra disolución de ferroceno-Tolueno. Estará alrededor de 1:30 h.

5.2. Técnicas de caracterización de resultados

5.2.1. Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)

Inventado en 1931 por Ernst Ruska, permite una aproximación profunda al mundo atómico.

El Microscopio electrónico de barrido o SEM (Scanning Electron Microscope), es aquel que utiliza un haz de electrones en lugar de un haz de luz para formar una imagen. Tiene una gran profundidad de campo, la cual permite que se enfoque a la vez una gran parte de la muestra. También produce imágenes de alta resolución, que significa que características espacialmente cercanas en la muestra pueden ser examinadas a una alta magnificación. La preparación de las muestras es relativamente fácil pues la mayoría de SEMs sólo requieren que estas sean conductoras eléctricas.

El proceso no es demasiado complejo: La superficie es barrida con los electrones acelerados que viajan a través del cañón. Después, un detector mide la cantidad de electrones enviados que arroja la intensidad de la zona de muestra, siendo capaz de mostrar figuras en tres dimensiones, proyectados en una imagen de TV o una imagen digital. Su resolución está entre 4 y 20 nm, dependiendo del microscopio. El microscopio electrónico de barrido -SEM- es el mejor método adaptado al estudio de la morfología de las superficies

Además, el microscopio posee diversos sistemas que permiten observar las señales eléctricas procedentes de los detectores, en forma de imágenes en un monitor de TV, fotografía, espectro de elementos, etc.

El microscopio electrónico de barrido dispone de varios sistemas de detección con los que es posible diferenciar entre la señal producida por los electrones secundarios y la generada por los electrones retrodispersados. La señal de electrones secundarios es la que se emplea normalmente para obtener una imagen de la muestra. Es la señal que nos proporciona una imagen más real de la superficie que estamos estudiando, se considera un electrón secundario aquel que emerge de la superficie de la muestra con una energía inferior a 50 eV (electronvoltios).

La señal de electrones retrodispersados está compuesta por aquellos electrones que emergen de la muestra con una energía superior a 50 eV (electronvoltios). Estos

electrones proceden en su mayoría del haz incidente que rebota en el material después de diferentes interacciones

Por último, decir que existe un posible peligro, y es que el bombardeo de iones pueda permitir modificaciones estructurales del sólido en cuestión o que diferentes partes del material puedan ser atacadas químicamente por el haz de iones.¹³

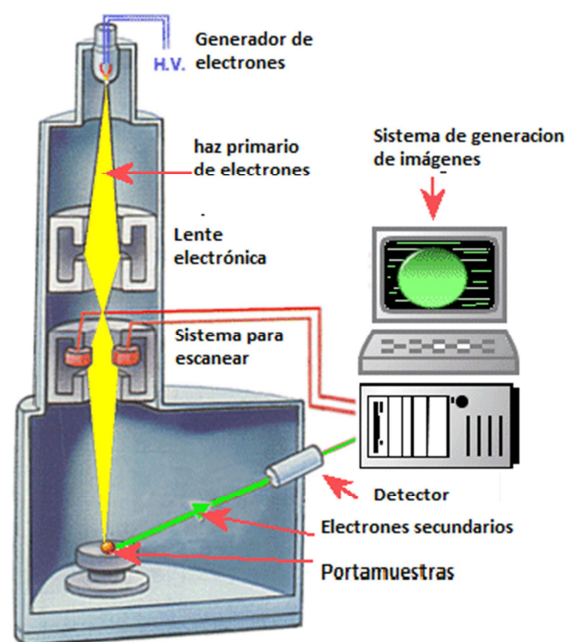


Figura 27. Figura en la que se muestra cada una de las partes del microscopio electrónico de barrido (SEM). En ella se puede observar como el haz de electrones es bombardeado hacia la muestra, y posteriormente, esos electrones secundarios son captados por el detector y representados en tres dimensiones en el ordenador en cuestión. Como se puede observar la muestra se sitúa abajo.

5.2.2. *Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)*

La microscopía electrónica de transmisión se basa en un haz de electrones que manejado a través de lentes electromagnéticas se proyecta sobre una muestra muy delgada situada en una columna de alto vacío. El haz de electrones atraviesa la muestra, que ha sido contrastada con átomos pesados, y se pueden dar dos situaciones básicas: que los electrones del haz atraviesen la muestra o que choquen con un átomo de la muestra y terminen su viaje.

De este modo se obtiene información estructural específica de la muestra según las pérdidas específicas de los diferentes electrones del haz. El conjunto de electrones que atraviesan la muestra son proyectados sobre una pantalla fluorescente formando una imagen visible o sobre una placa fotográfica registrando una imagen latente. Este equipo permite aumentar la imagen 1 millón de veces.¹⁴

El sistema óptico-electrónico del microscopio electrónico de transmisión está constituido por las siguientes partes: Cañón de electrones, sistema de lentes y pantalla fluorescente. Estos componentes están ensamblados en una columna vertical la cual se encuentra en alto vacío. El cañón de electrones, es la fuente emisora del haz de electrones. Se encuentra ubicado en la parte superior de la columna. Está constituido por un filamento (cátodo), un cilindro con una apertura central, llamado cilindro Wehnelt que rodea al filamento y tiene un potencial ligeramente más negativo que este. El ánodo se encuentra por debajo del cilindro de Wehnelt. El filamento es calentado por el pasaje de corriente (alrededor de 2800 K). Los electrones emitidos termoiónicamente por el cátodo son acelerados hacia el ánodo, pasan por la apertura circular central de este y un haz de alta energía es emitido hacia la columna del microscopio. La pantalla del microscopio electrónico de tratamiento está recubierta por una pintura de fluoruros de Zn y Cd, que brilla cuando es bombardeada por electrones, generando una imagen en el rango de las longitudes de onda visible.

Un reciente avance es el desarrollo del microscopio electrónico de escaneo digital (STEM). Este combina las características del microscopio SEM con la mayor resolución que ofrecida por TEM.¹⁵

El equipo utilizado fue Tecnai F20 de Philips.



Figura 28. Cada una de las partes de un microscopio electrónico de transmisión (TEM). En este caso, la muestra se sitúa a media altura, y es vista a través de una pantalla que se encuentra en la parte inferior del microscopio.



5.2.3. Técnica de Difracción de rayos-X (DRX)

La difracción de rayos X es uno de los fenómenos físicos que se producen al interaccionar un haz de rayos X, de una determinada longitud de onda, con una sustancia cristalina. La difracción de rayos X se basa en la dispersión coherente del haz de rayos X por parte de la materia (se mantiene la longitud de onda de la radiación) y en la interferencia constructiva de las ondas que están en fase y que se dispersan en determinadas direcciones del espacio.

El fenómeno de la difracción puede describirse con la Ley de Bragg, que predice la dirección en la que se da interferencia constructiva entre haces de rayos X dispersados coherentemente por un cristal.

La difracción de rayos en muestra policristalina permite abordar la identificación de fases cristalinas (puesto que todos los sólidos cristalinos poseen su difractograma característico) tanto en su aspecto cualitativo como cuantitativo. Los estudios de polimorfismo, transiciones de fase, y soluciones sólidas, medida del tamaño de partícula, determinación de diagramas de fase, etc., se realizan habitualmente por difracción de rayos X.

En algunos casos, es interesante realizar el estudio de la evolución térmica de los difractogramas (termodifractometría) para conocer la evolución de la cristalinidad de la muestra, caracterizar los procesos de descomposición térmica, los cambios de fase que tienen lugar, etc.

El equipo utilizado fue el X Pert' 30 de Pan Analytical que se muestra en la Figura 29.



Figura 29. Foto del equipo de rayos x utilizado.

5.2.4. *Espectroscopia RAMAN*

Los espectros Raman se obtienen al irradiar una muestra con una fuente potente de rayos láser de radiación monocromática visible o infrarroja. Durante el proceso se registra el espectro de la radiación dispersada a un cierto ángulo, casi siempre 90° , con ayuda de un espectrómetro apropiado. Para evitar la fluorescencia, las longitudes de onda de la excitación se eliminan de una banda de absorción del analito. Las intensidades de las líneas Raman son, como mucho un 0.001% de la intensidad de la fuente. Debido a esto podría parecer más difícil detectar y medir las bandas Raman a que las bandas vibracionales en el infrarrojo. Sin embargo, la radiación Raman difundida está en las regiones visible y del infrarrojo cercano, para las cuales ya hay detectores muy sensibles. En la actualidad las mediciones de los espectros Raman son casi tan fáciles de hacer como las de los espectros en el infrarrojo.¹⁶

De este modo, la espectroscopia Raman proporciona en pocos segundos información química y estructural de casi cualquier material o compuesto orgánico y/o inorgánico permitiendo así su identificación. Como se ha dicho anteriormente, el análisis mediante espectroscopia Raman se basa en el examen de la luz dispersada por un material al incidir sobre el un haz de luz monocromático. Una pequeña porción de la luz es dispersada inelásticamente experimentando ligeros cambios de frecuencia que son característicos del material analizado e independiente de la frecuencia de la luz incidente. Se trata de una técnica de análisis que se realiza directamente sobre el material a analizar sin necesitar éste ningún tipo de preparación especial y que no conlleva

ninguna alteración de la superficie sobre la que se realiza el análisis, es decir, es no-destructiva.

5.2.5. Caracterización funcional: Conductividad eléctrica.

El procedimiento para analizar la conductividad de una muestra con nanotubos de carbono es el siguiente:

Utilizando pintura de plata, se trazan con un pincel muy fino dos líneas sobre la superficie del material, que actuarán como electrodos en el experimento de medida de la conductividad. Es importante que la longitud de las líneas sea igual a la anchura de la superficie en cuestión para que la medida de la resistencia eléctrica de datos coherentes.

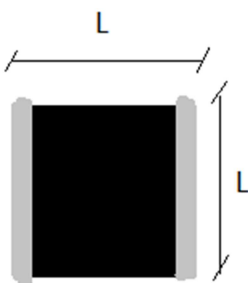


Figura 30. Figura representativa de las medidas que debe tener la pieza para que se pueda medir correctamente la resistencia eléctrica.

La distancia entre los dos electrodos interiores (L) se mide con un calibre para poder calcular el factor geométrico (FG), que es necesario para determinar la conductividad superficial, según la relación directa:

$$FG = \frac{L(\text{cm})}{S(\text{cm}^2)}$$

Donde S es la sección lateral de la muestra, que se calcula como producto del espesor. Posteriormente, con ayuda del polímetro, se procede a detectar la resistencia que hay entre los 2 electrodos.

La conductividad de la muestra se conoce a partir de la medida de su resistencia eléctrica. La resistencia eléctrica se calcula a partir del espectro de impedancias. Para las pastillas de nanotubos, el diagrama de Nyquist se reduce a un solo punto sobre el eje de la parte real de la impedancia, que da directamente el valor de la resistencia:

$$R = \rho(\Omega \cdot \text{cm}) \cdot FG(\text{cm}^{-1})$$

Donde R es la resistencia y ρ la resistividad del material. La conductividad (σ) se calcula directamente como la inversa de la resistividad.

6. RESULTADOS

6.1. Optimización de la temperatura

Primeramente se procedió a evaluar la temperatura a la cual el crecimiento de nanotubos de carbono era óptimo. Para ello se analizaron los resultados de dicho crecimiento directamente en el tubo de cuarzo que se introducía en el horno.

Una vez eliminadas las principales causas de errores tales como fugas de Argón, instalación de los elementos necesarios para el montaje etc. Se produjo a hacer las síntesis siguiendo los pasos explicados anteriormente.

Tras hacer varias pruebas, se concluyó que, efectivamente la temperatura era el parámetro más influyente para la síntesis, ya que el flujo de Argón y la potencia de vibración del atomizador debían de ser los necesarios como para que la neblina llegara al tubo, y por tanto tenían un margen amplio de uso.

Así, variando la temperatura se concluyó que el rango óptimo en el que los nanotubos son de mejor calidad es de 750° C a 850° C. A más temperatura de 850° C se reducían los nanotubos ya que la estructura predominante era grafito.

En las siguientes micrografías se puede observar que los resultados fuera de este rango de temperaturas no son lo esperados, ya que los nanotubos apenas se aprecian y la calidad de estos es muy baja, no siendo útiles para usarlos en distintas aplicaciones.

a) Intervalo de 700° C a 750°C:

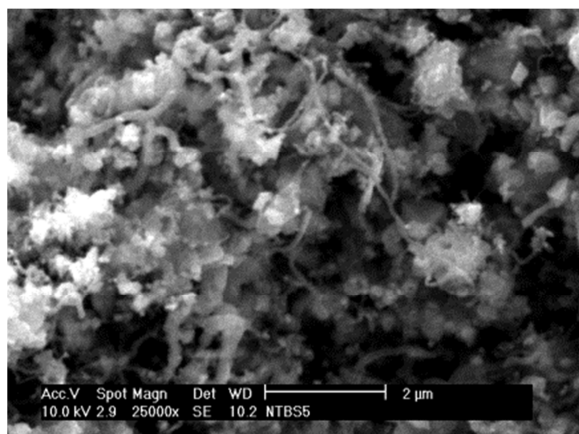


Figura 32. Micrografía en la que se aprecia a 25000x la síntesis obtenida a 735°C. Como se puede observar, apenas se aprecian nanotubos de carbono.

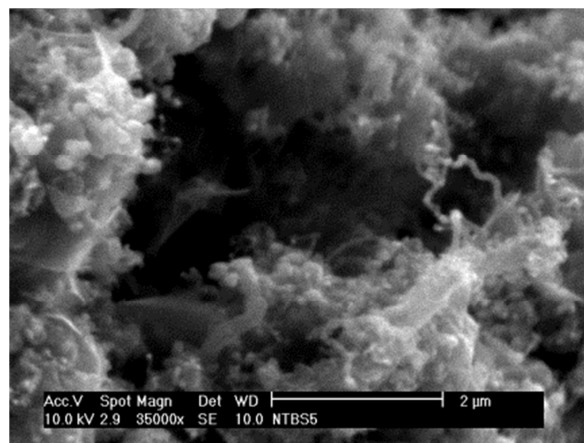


Figura 31. Micrografía a 35000 aumentos a 735°C. La temperatura no es lo suficientemente elevada como para que se lleve a cabo la formación de nanotubos de carbono

b) A temperaturas de 800°C a 900°C:

En las siguientes figuras se observa como la estructura predominante a temperaturas mayores de 800°C es grafito.

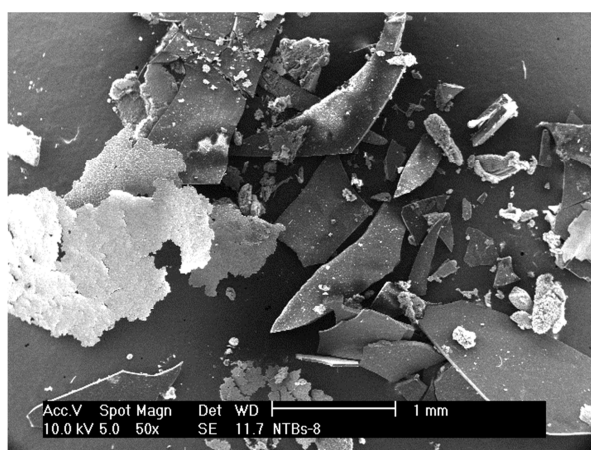


Figura 33. Micrografía a 850°C en la que la estructura que se aprecia es la de grafito.



Figura 34. Una nueva micrografía en la que se observa que a esta temperatura no se consigue crecer nanotubos de carbono.

c) Intervalo entre 750°C a 850°C:

En este intervalo se puede observar como cuando la temperatura está entre 750°C a 850°C los resultados mejoran considerablemente. En este rango y manteniendo constantes los demás parámetros, se consiguieron crecer nanotubos de hasta 1.5 mm de longitud.



Figura 35. Imagen del material obtenido tras la síntesis. Éste fue raspado del tubo y depositado momentáneamente hasta su envasado en viales.

En las siguientes micrografías a través de microscopia electrónica de barrido (SEM) se puede observar como los nanotubos están homogéneamente alineados formando aglomerados compactos de nanotubos, lo que hace que tengan unas dimensiones uniformes, sin defectos estructurales.

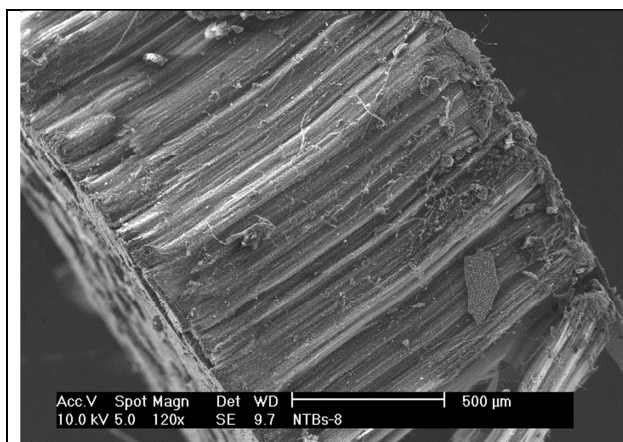


Figura 36. Micrografía de CNT's a T^a 750^o en la que se observa la perfecta alineación y compactación de estos

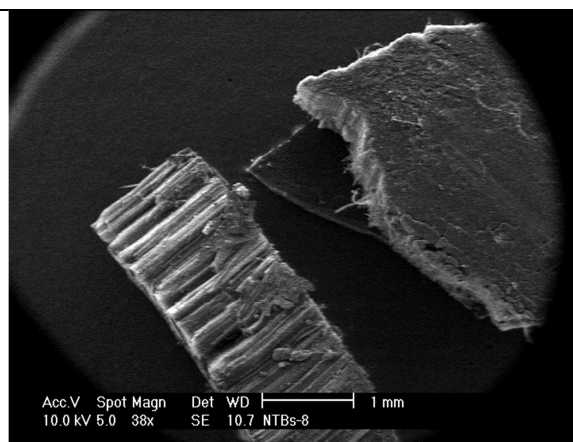


Figura 37. Micrografía a bajos aumentos de CNT's a T^a 750^o de CNT's de 61.5 nm. de diámetro.

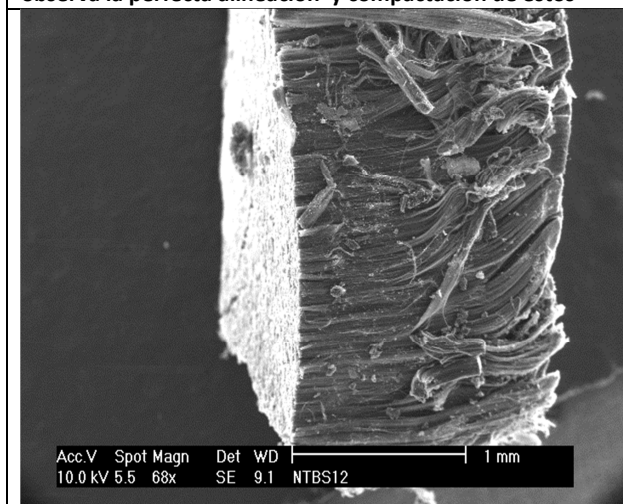


Figura 38. Micrografía de CNT's de 1.22 mm de longitud sintetizados a T^a 780^o.

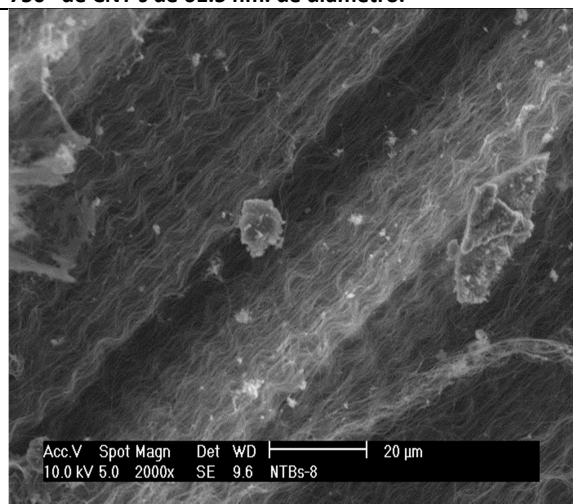


Figura 39. Micrografía a 10.000 aumentos de CNT's.

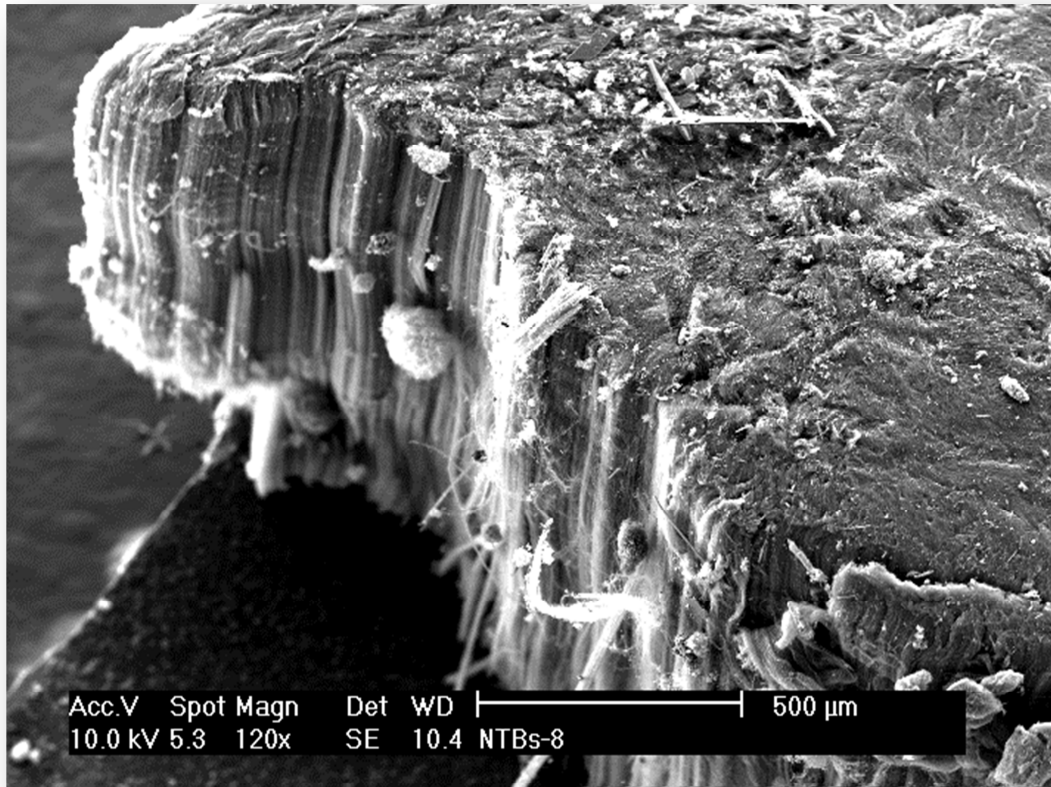


Figura 40.- Micrografía a bajos aumentos de CNT's obtenidos a 750 °C. La longitud de estos es de alrededor 1 mm y el diámetro es de 70 nm.

Además se analizaron dichos nanotubos por microscopía TEM, obteniendo las siguientes micrografías:

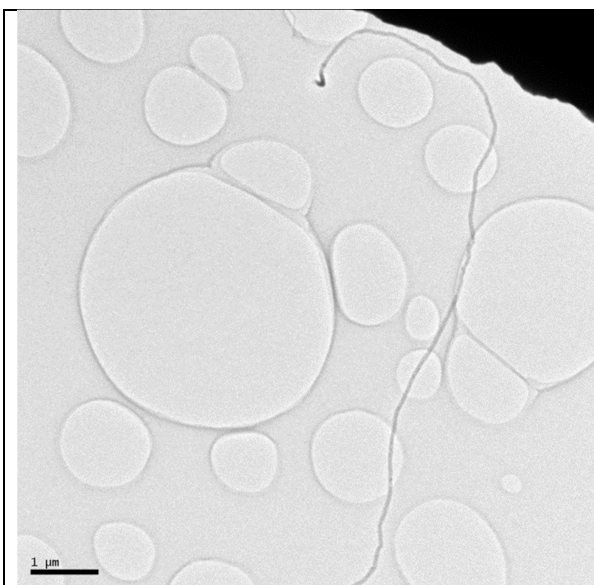


Figura 41. Imagen de un nanotubo por TEM a pocos aumentos

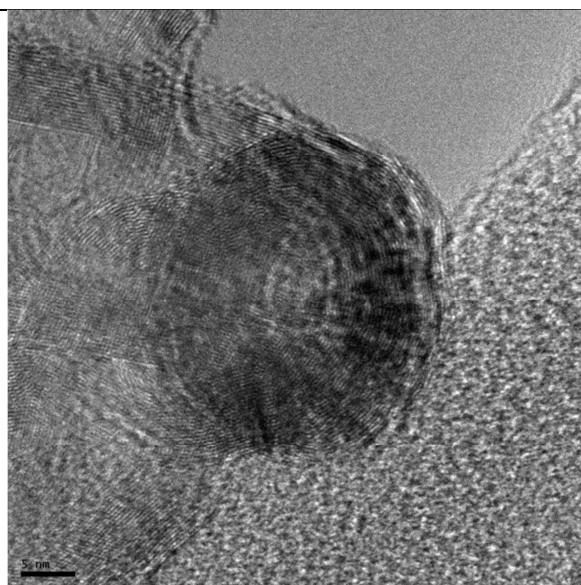


Figura 42. Vista transversal de un nanotubo de carbono

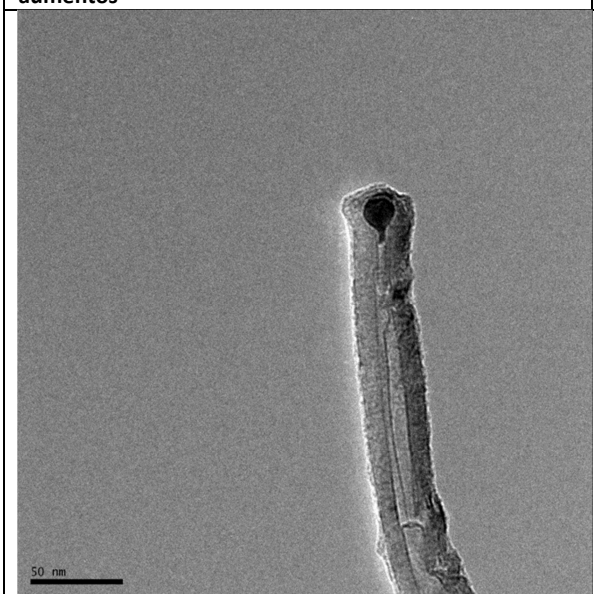


Figura 43. Imagen de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) de un nanotubo de capa múltiple (MWNT). La punta negra que se observa es Fe.

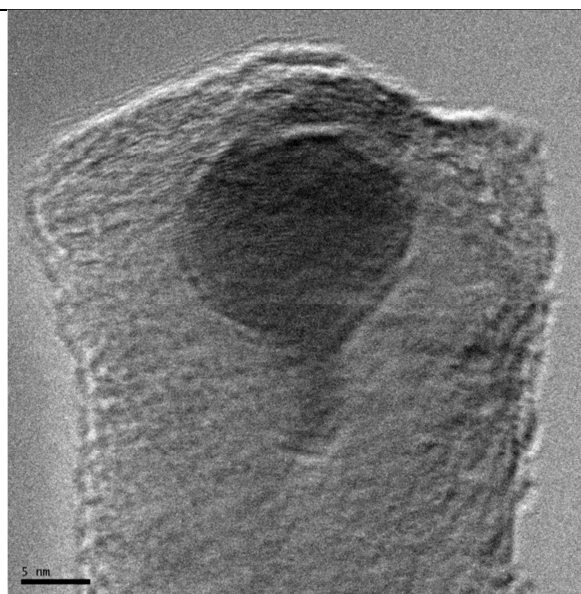


Figura 44. Imagen a más aumentos de la gota observada y que se analizó resultando ser Fe proveniente del Ferroceno.

6.2. Evaluación de la zona de crecimiento

De primeras de cambio no salieron los resultados esperados ya que los nanotubos no crecían en todo el tubo sino en una parte concreta de éste. Esto es porque la reacción catalizador-hidrocarburo se produce en la parte en la que las condiciones de temperatura, tiempo de residencia y flujo sean las adecuadas para ello.

Por tanto, se estudió la zona del tubo donde crecían los nanotubos de carbono. Tras varios experimentos se concluyó que la zona de crecimiento estaba situada a alrededor de 70 cm del inicio del tubo, como se puede observar en la Figura 45.

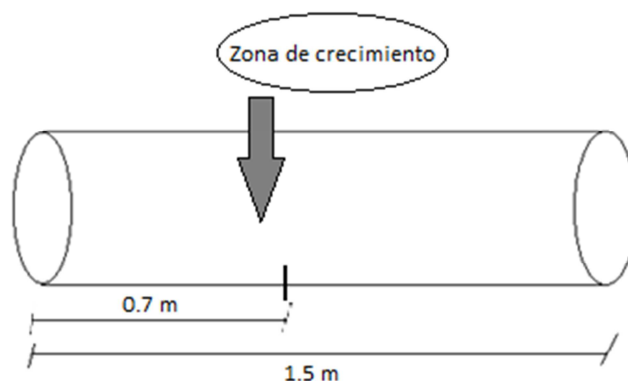


Figura 45. Esquema del tubo y de la zona en la que se produce el crecimiento de CNT's

Teniendo en cuenta estos resultados una vez optimizado el proceso y analizada la zona de crecimiento en el tubo cuarzo, se intentó hacer crecer nanotubos en otros sustratos, obteniendo los resultados que se muestran en los siguientes apartados.

6.3. Crecimiento en oblea de silicio

Primeramente se introdujo en el interior del tubo una oblea de Silicio. Obviamente se insertó la oblea en la zona anteriormente estudiada, que es donde crecían los CNT's de forma óptima.

6.3.1. Caracterización morfológica.

Para estudiar la morfología de los CNT's se procederá de la siguiente manera y se utilizarán las técnicas que han sido descritas en el apartado de técnicas de caracterización de resultados.

6.3.1.1. Microscopia electrónica de barrido (SEM)

En las siguientes micrografías tomadas con el detector de electrones secundario de SEM se puede observar como los nanotubos crecen perpendicularmente a la oblea de silicio. Su aspecto y densidad son uniformes, y además están alineados. El tamaño de los CNT's es de alrededor $150\text{ }\mu\text{m}$ y el diámetro de estos es de 65 nm .

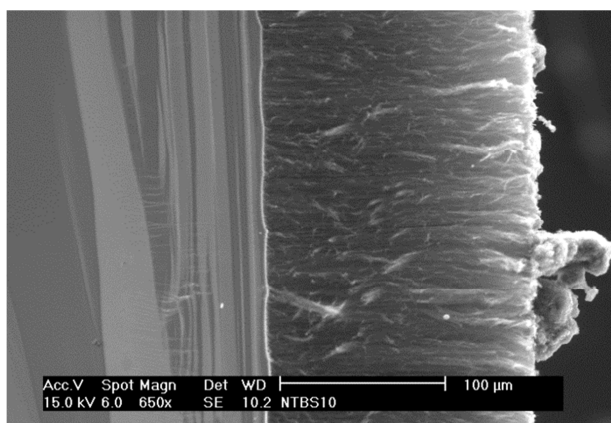


Figura 47. CNT's crecidos en una oblea de silicio a 750°C y en una atmósfera inerte.

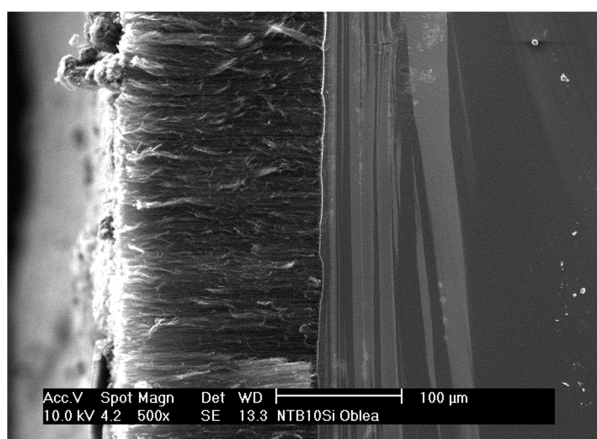


Figura 46. Micrografía en la que se observa como los CNT's están alineados perpendicularmente a la oblea de Si.

También a través de SEM se puede observar una imagen originada por los electrones retrodispersados. Ésta imagen revela diferencias en la composición química por diferencias de contraste.

Se puede apreciar una variación en el contraste en determinadas zonas de las micrografías. El color más brillante es otro elemento distinto al de Carbono. Éste, como se ha descrito al pie de cada micrografía con total seguridad, será Fe.

A continuación, en las figuras Figura 48, Figura 49, Figura 50 y Figura 51 se muestran 4

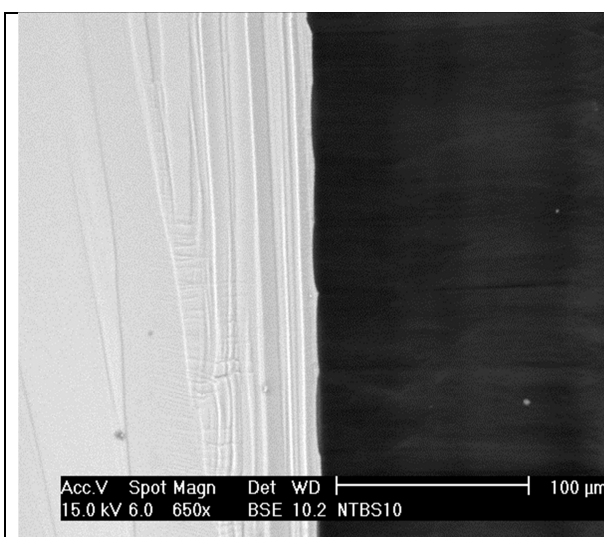


Figura 48. Micrografía de SEM en retrodispersado en la que se puede observar la oblea de Si en la parte izqda. y los CNT's crecidos en ésta.

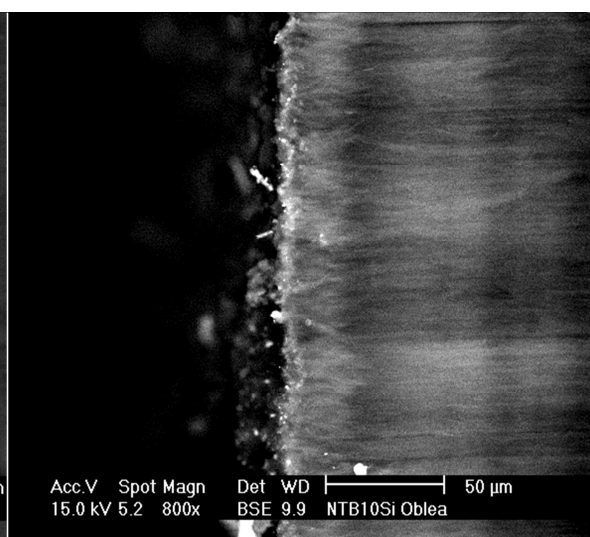


Figura 49. CNT's crecidos en oblea de Si. En este caso se puede apreciar como hay partes más brillantes las cuales atribuimos al elemento Fe.

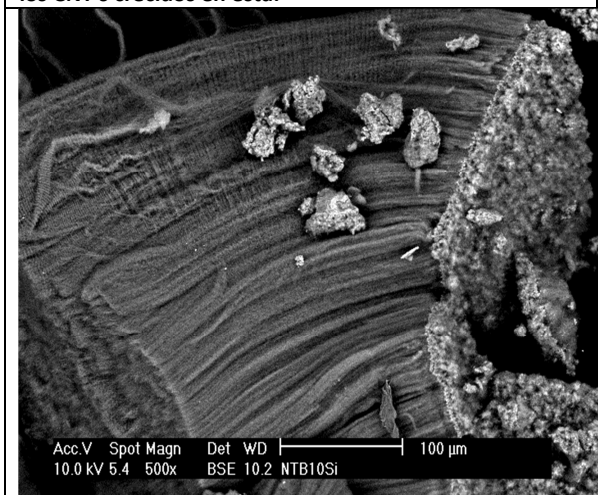


Figura 50. Micrografía en la que se observan gránulos de Fe y una ligera costra también de Fe en el extremo derecho del nanotubo.

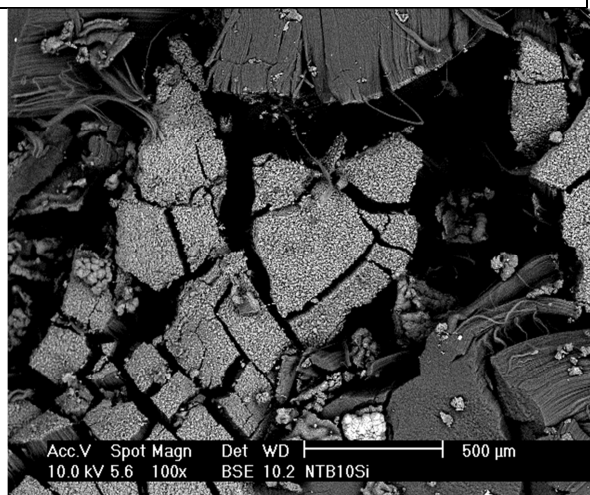


Figura 51. Ahora se puede apreciar esta costra en una micrografía hecha en frente de esta.



micrografías tomadas con el detector retrodispersado.

6.3.1.2. Microscopia electrónica de transmisión (TEM)

También se analizaron los CNT's a través de microscopia electrónica de transmisión (TEM) de alta resolución.

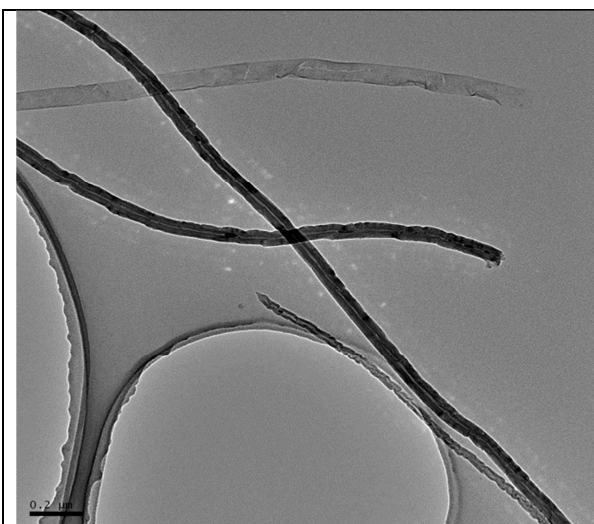


Figura 52. Micrografía de varios nanotubos a través de TEM.

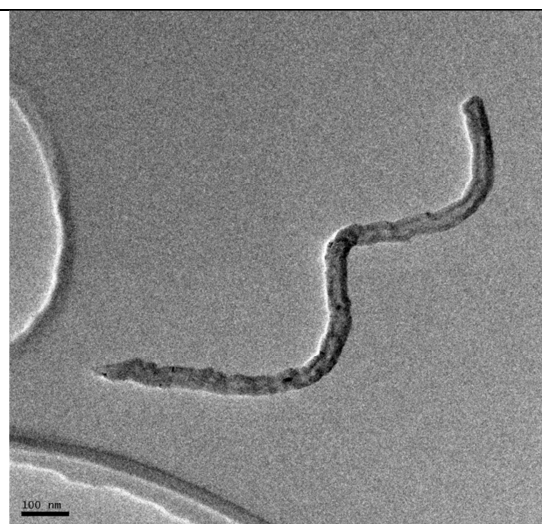


Figura 53. Otra imagen a bajos aumentos de un nanotubo de carbono

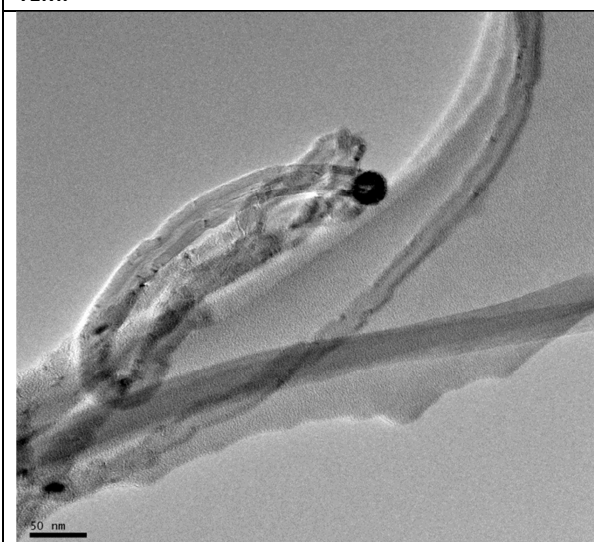


Figura 54. Varios nanotubos vistos a través de TEM.

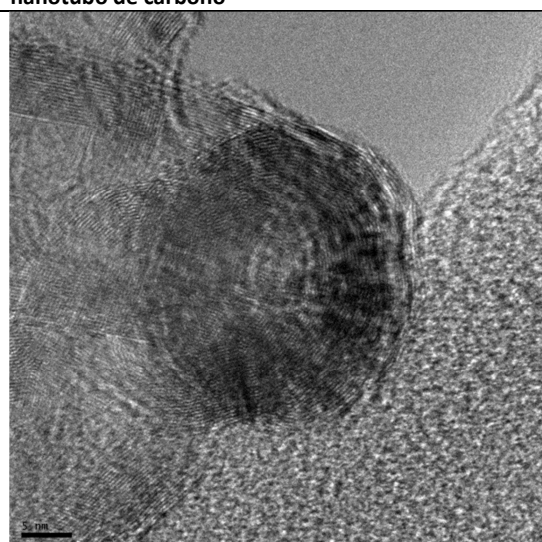


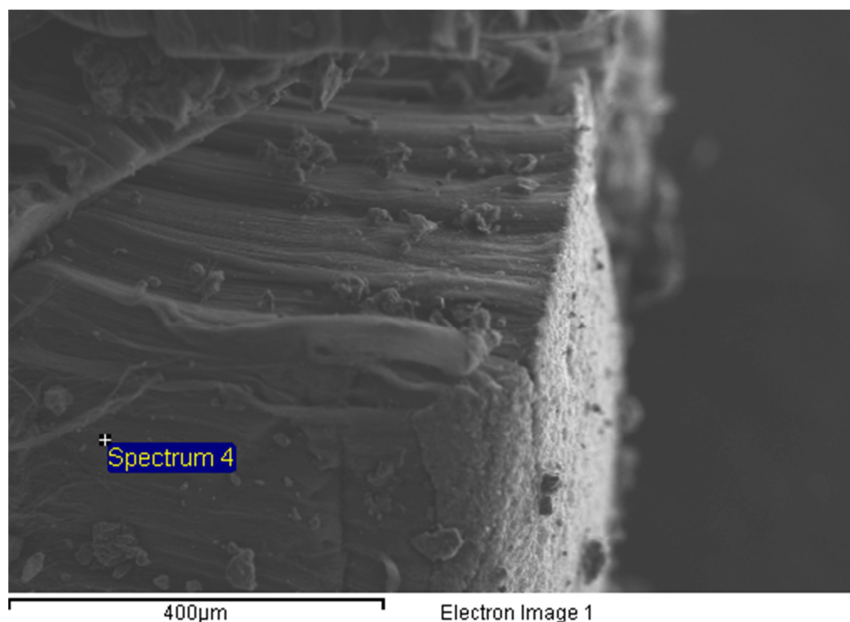
Figura 55. Micrografía a elevados aumentos de la sección transversal del CNT que se aprecia en la figura anterior. En dicha sección se puede observar que los nanotubos son de pared múltiple y son huecos.

6.3.2. Caracterización química.

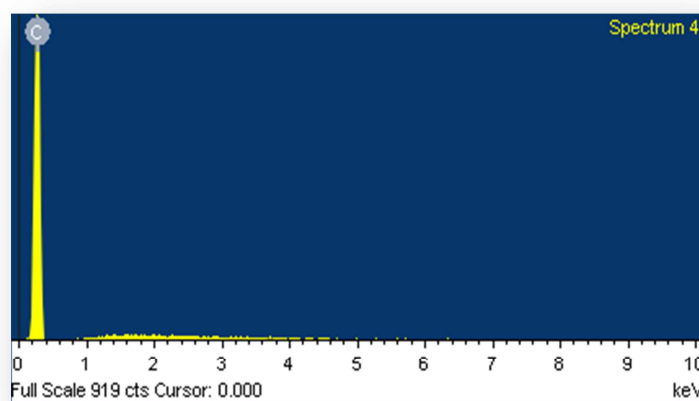
Se estudió la composición química de los nanotubos a través de:

6.3.2.1. Microscopia electrónica de barrido (SEM)

A continuación se llevó a cabo un análisis semicuantitativo en distintas zonas de una determinada muestra. Con este análisis, se buscó conocer la composición química de distintos puntos de un CNT para intentar llegar a una conclusión acerca de su crecimiento.

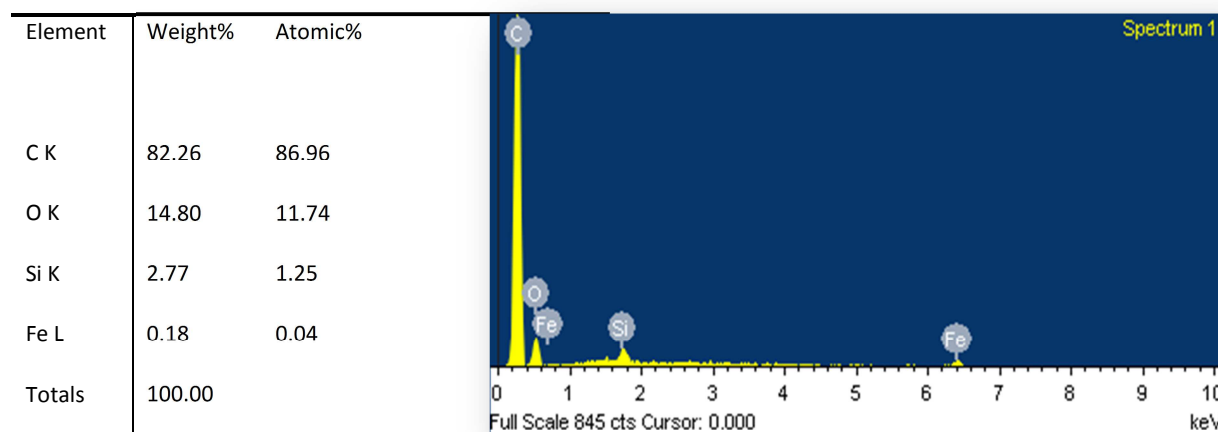
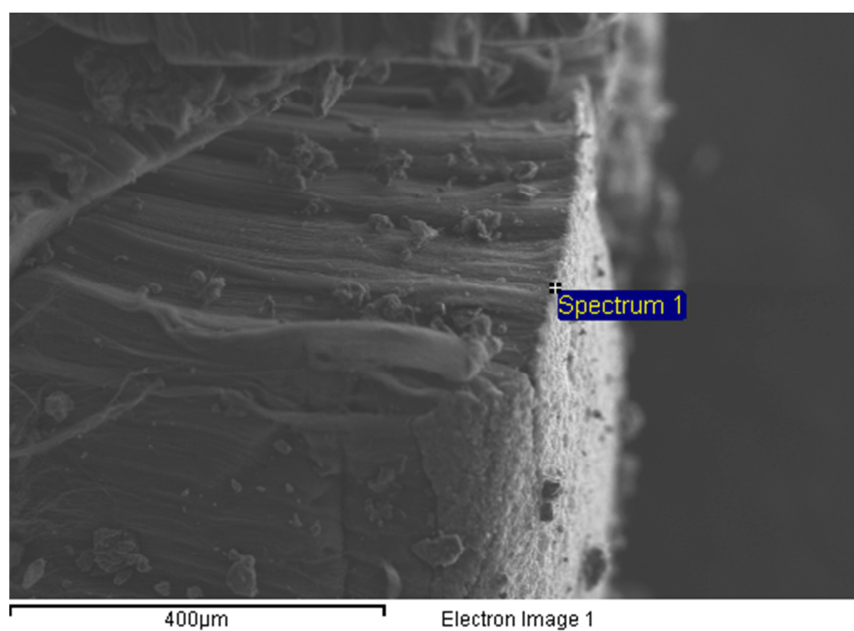


Element	Weight%	Atomic%
C K	100.00	100.00
Totals	100.00	



En este punto (spectrum 4) se puede garantizar que solo hay C.

A continuación también se analizó la composición química en otro punto (Spectrum 1)

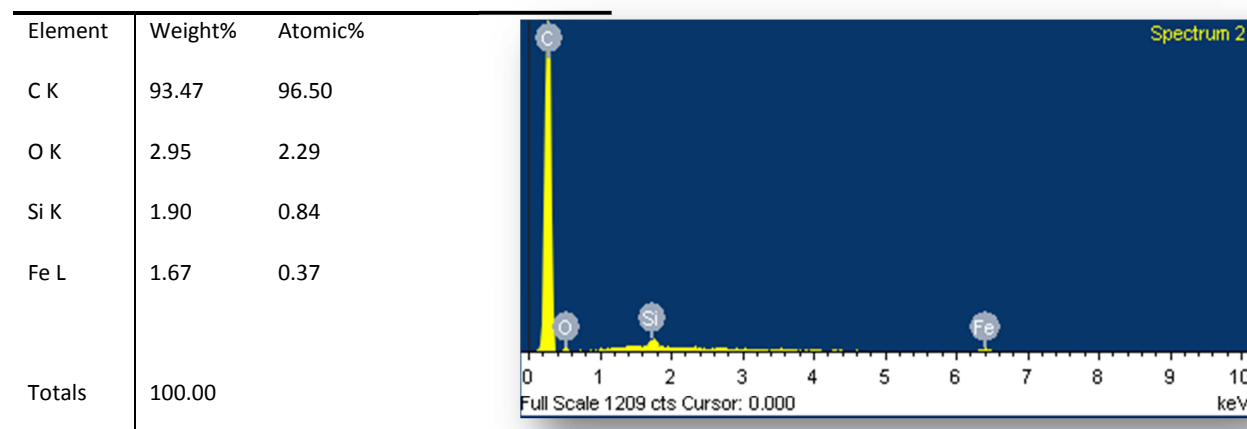
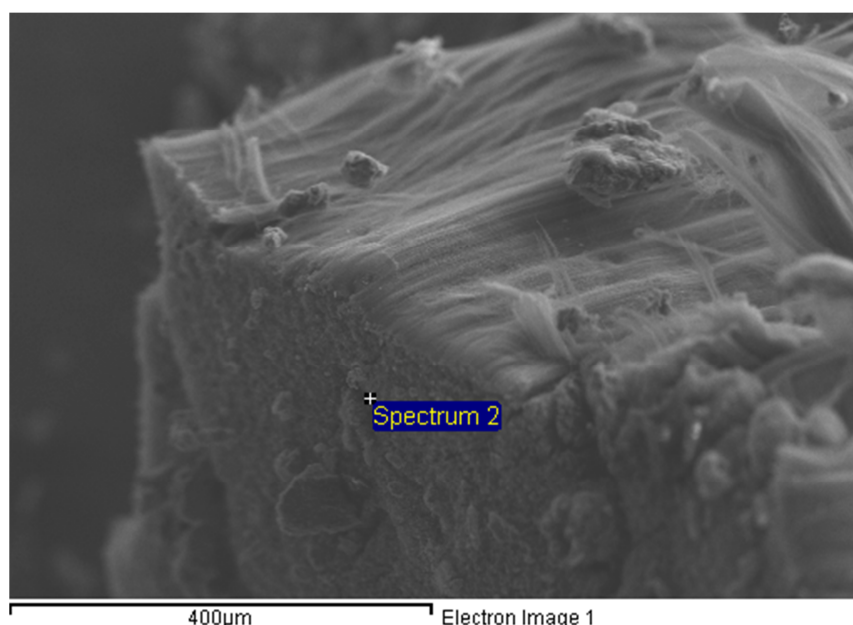


En este caso se puede observar que hay C, Fe y Si y O. Estos dos últimos elementos corresponden a la capa de SiO₂ de nuestra oblea de silicio.

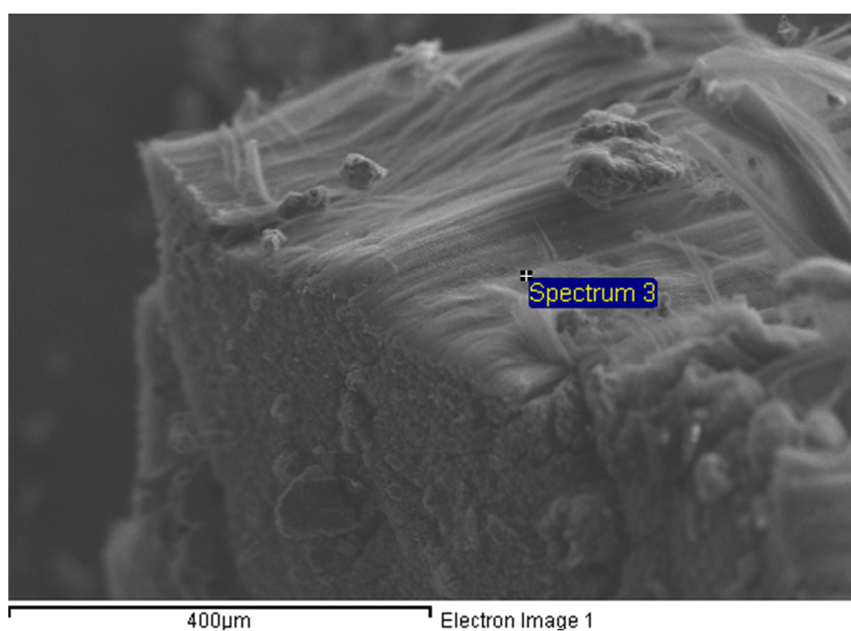
Con este análisis semicuantitativo se podría concluir que el Fe permanece sobre el sustrato durante el crecimiento del CNT ya que el contenido de Fe en la base (extremo en spectrum 1) es superior que en la zona media del nanotubo (spectrum 4).

No obstante se hicieron más análisis para corroborar el mecanismo de crecimiento propuesto. Para ello se seleccionaron distintas regiones de otro CNT.

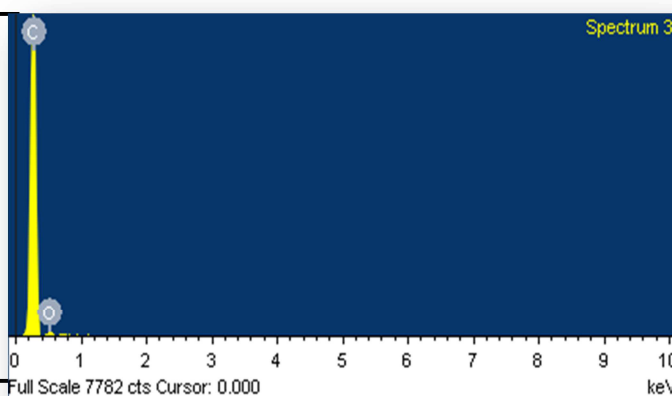
He aquí el análisis de otro nanotubo por la misma técnica:



En este análisis se aprecia C y tres pequeños picos que corresponden a Si O y Fe.



Element	Weight%	Atomic%
C K	96.79	97.57
O K	3.21	2.43
Totals	100.00	



Spectrum 3

Full Scale 7782 cts Cursor: 0.000 keV

En este punto solo es destacable el Carbono, por tanto, a través del análisis con SEM, se podría vaticinar que el catalizador (Fe) permanece en la base del sustrato quedando al inicio del CNT.

6.3.2.2. Microscopia electrónica de transmisión (TEM)

A través de microscopia TEM se analizaron la composición química de las distintas partes de un nanotubo. Con esto se buscó estudiar el crecimiento de estos y decantarse por la hipótesis en la que la gota de Fe se queda abajo junto al sustrato o si se difunde con el crecimiento del CNT. Así, se hicieron varios mapeados de distintas zonas de un nanotubo de carbono, los cuales se muestran a continuación:

i) Análisis de la zona del extremo a) del CNT.

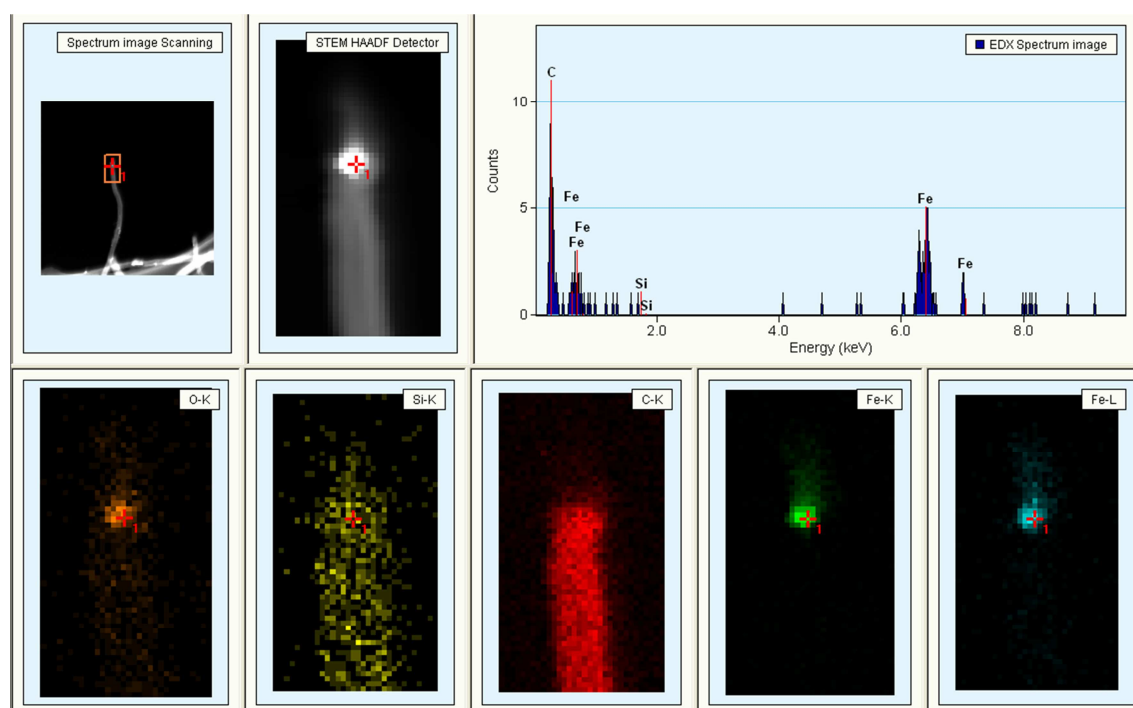


Figura 56. Análisis de la punta superior del CNT a través de TEM.

En este análisis (Figura 56) se puede llegar a la conclusión de que la composición del punto estudiado está formada básicamente por Carbono. Esto, obviamente era de esperar. Además de C, se aprecia Fe, proveniente del ferroceno. Sin embargo, no se puede apreciar Si, ya que el pico que se observa se confunde con el ruido y, por tanto, no es suficiente como para contar con él.

ii) Análisis de la zona media del CNT.

A continuación se hizo otro análisis, esta vez, de una zona del “cuerpo” del nanotubo. Concretamente se hizo sobre un punto blanco que se apreciaba en la imagen de TEM y que presumiblemente debía de ser Fe proveniente del exceso de éste en nuestra disolución de Tolueno/Ferroceno.

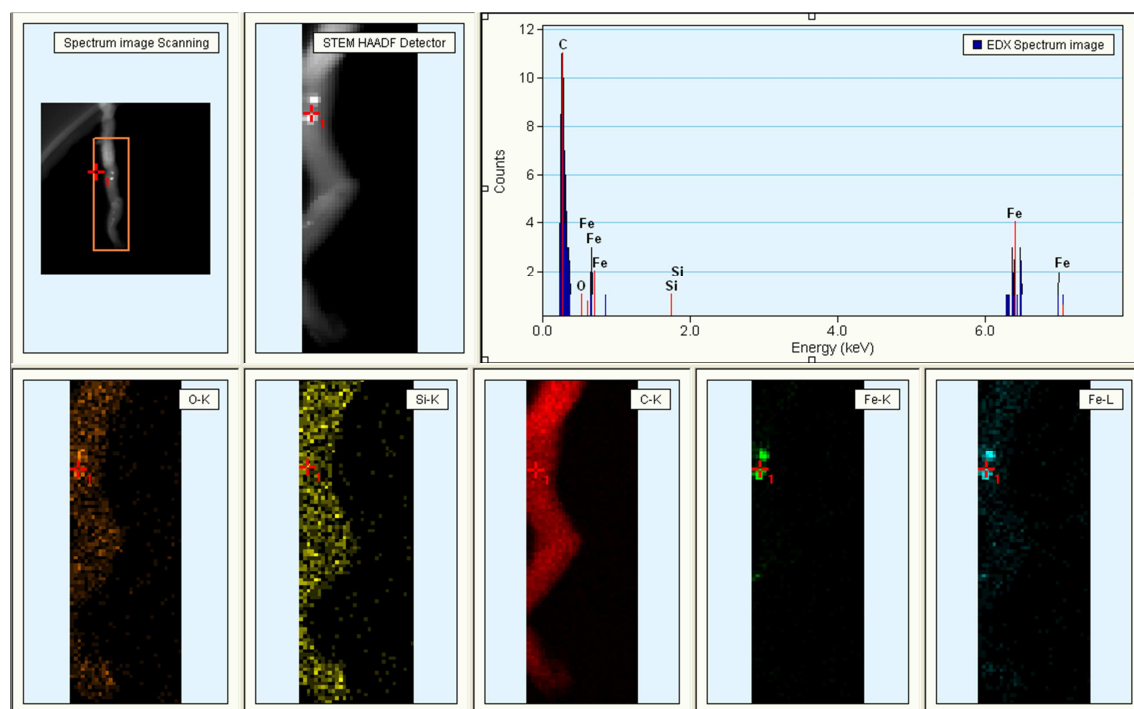


Figura 57- Análisis semicuantitativo a través de TEM de la zona media del nanotubo.

Efectivamente, tras el análisis que se muestra en la Figura 57 se puede asegurar que esa mancha se compone de Carbono obviamente y de Fe. Por tanto nuestra hipótesis se evidenció con este análisis.

iii) Análisis de la zona del extremo b) del CNT.

Por último, se llevó a cabo el mismo análisis, esta vez en el otro extremo del nanotubo de carbono:

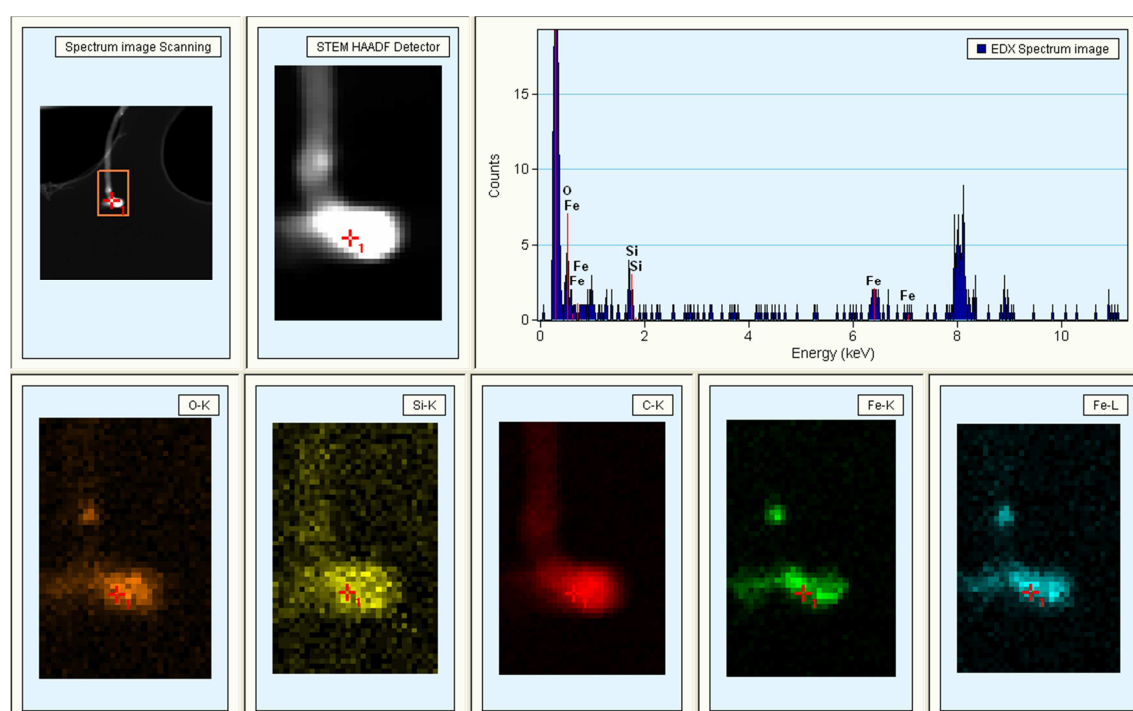


Figura 58. Análisis de la punta inferior del CNT estudiada a través de microscopía TEM.

En este caso, a través del gráfico se puede observar la presencia de Carbono, de Fe y de Silicio. Además a la derecha (concretamente a 8 Kev) se aprecian varios picos que coinciden con el elemento Cu. Este elemento aparece debido a que las rejillas que se utilizan como porta muestras son de cobre y, justo debió coincidir con una de ellas ese punto.

Por tanto y a modo de conclusión, pese que teníamos evidencias con el análisis hecho en SEM de que el Fe podría permanecer en el sustrato de silicio, no hay suficientes pruebas como para decantarse por un tipo de mecanismo u otro. Como se ha observado por microscopía TEM, el Si está presente en un extremo del nanotubo, que corresponde al



extremo en el que empezó el crecimiento. Sin embargo, hay Fe en cada uno de los extremos, por lo que no se puede elegir una hipótesis u otra ya que se dan ambas. Se queda al inicio del nanotubo (junto al Si), y también se deposita en la el extremo superior.

6.4. Crecimiento en sustrato de acero

En este caso, se intentó crecer nanotubos en un sustrato metálico, concretamente en acero.

Análogamente al caso anterior, se introdujeron unas placas de acero en la zona optimizada. El procedimiento fue exactamente el mismo pero los resultados no fueron buenos, ya que no se consiguió crecer en este sustrato. Las causas son que no existe una buena adherencia entre el carbono y el acero, debido a las interacciones en la intercara metal/CNT's. Por ello se observa que no se forman nanotubos sino grafito en la superficie.

A continuación se muestran algunas micrografías que muestran la capa grafitica y la ausencia de crecimiento de CNT's que se obtuvieron al intentar crecer en acero y gracias a los cuales se concluyó la anterior conclusión.

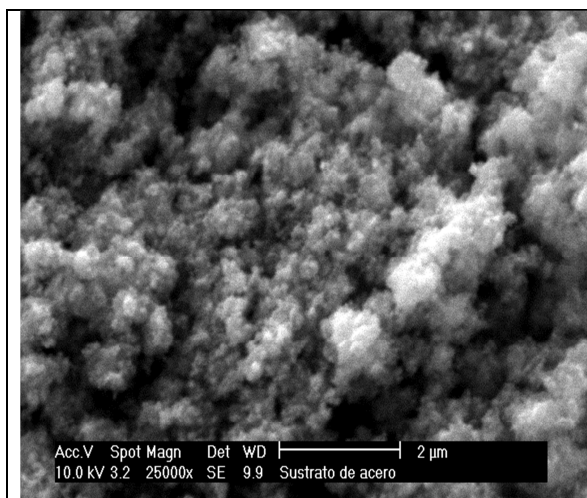


Figura 59. Micrografía con SEM a grandes aumentos.

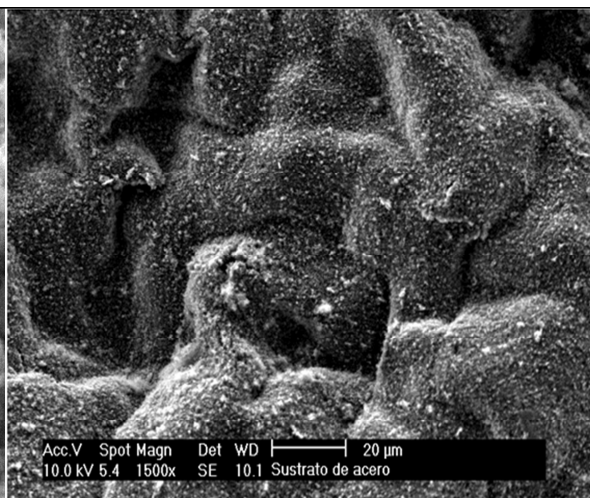


Figura 60. Micrografía a pocos aumentos.

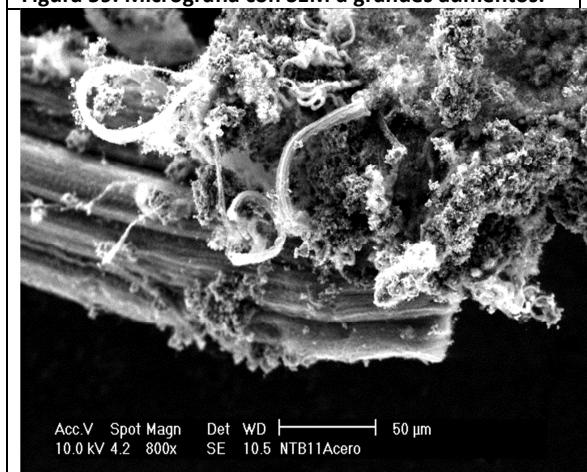


Figura 61. Apenas se observan crecimiento de nanotubos en sustrato de acero.

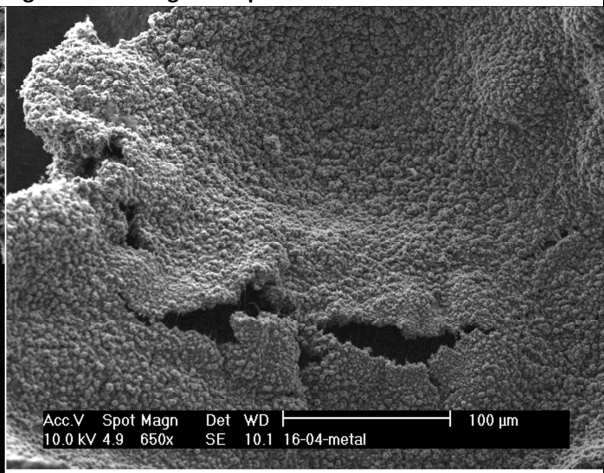


Figura 62. El crecimiento es inapreciable también a bajos aumentos.

¿Pero, por qué crecer nanotubos de carbono en acero?

El área superficial de un material es una propiedad de fundamental importancia ya que controla la interacción química entre sólidos y líquidos o gases. Determina, por ejemplo, la rapidez con que un sólido se quema, de qué manera los materiales de construcción resisten el clima, en qué grado un catalizador promueve una reacción química, o con qué efectividad un adsorbente remueve una sustancia contaminante.

El acero tiene un área superficial muy pequeña, sin embargo, los nanotubos de carbono poseen una elevada área superficial. Su estructura porosa y en capas es ideal para almacenar diversos elementos y sustancias químicas. En estudios recientes los nanotubos han sido adsorbentes de: nicotina y alquitrán del humo de los cigarrillos, tintas reactivas, compuestos orgánicos volátiles etc.



Por tanto, se pretendió evaluar el crecimiento de CNT's sobre una superficie metálica, aunque a priori la interacción entre la fase sólida y de la interface de los CNT's no sea positiva. Por ello, nuevamente se utilizó TEOS para formar la deseada capa de SiO₂ que evitaba esas interacciones entre los dos componentes y que, por tanto posibilitaba el crecimiento de CNT's.

6.4.1. Caracterización Morfológica

6.4.1.1. Microscopia electrónica de barrido (SEM)

En las siguientes micrografías, se muestran los resultados de las distintas síntesis en acero:

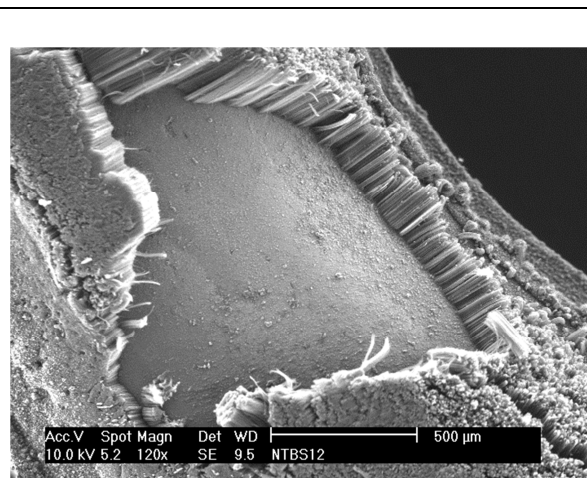


Figura 63. Se puede observar el crecimiento de nanotubos desde el sustrato de acero. Éstos son alineados y densos, lo que indica que las propiedades de éstos se antojan excelentes.

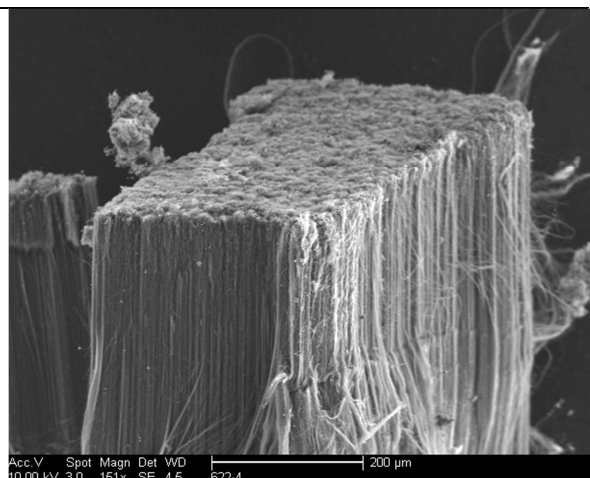


Figura 64. Una nueva micrografía de CNT's crecidos en sustrato de acero.

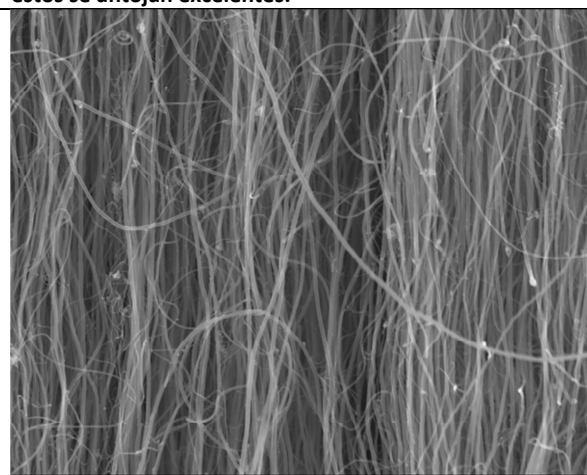


Figura 65. Micrografía a grandes aumentos de CNT's crecidos en acero.

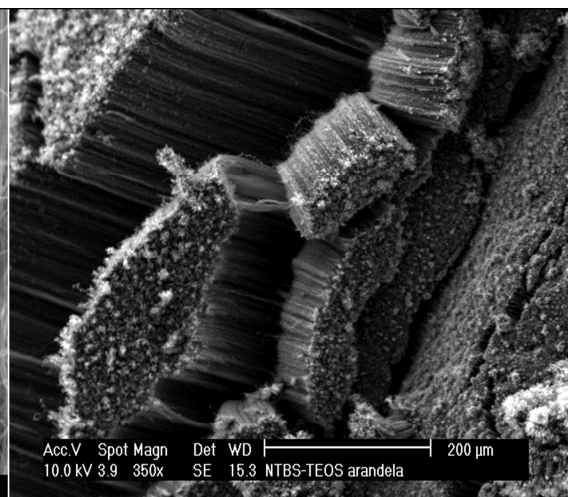


Figura 66. Micrografía de CNT's a bajos aumentos.

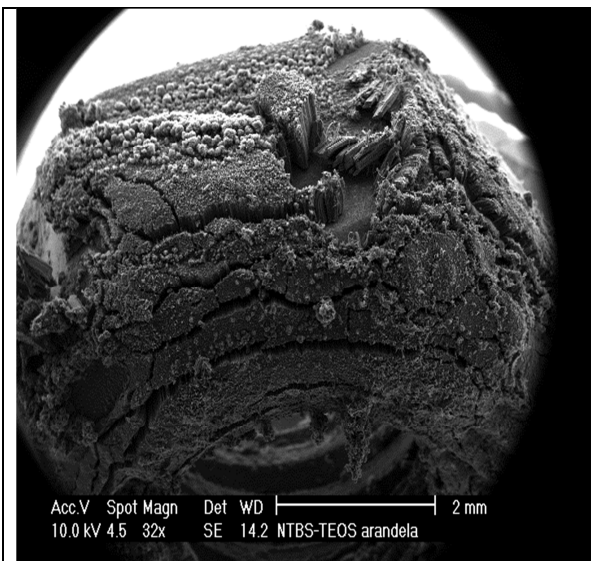


Figura 67. Uno de los sustratos metálicos que se introdujeron que una tuerca de acero de 1 cm. de diámetro exterior.

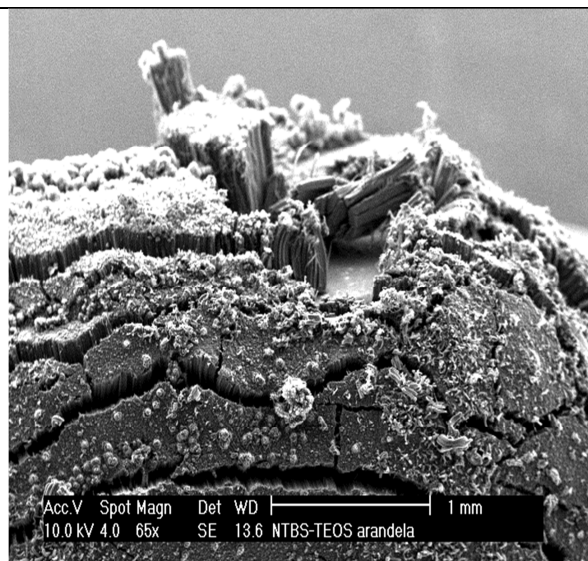


Figura 68. Se raspó la tuerca para tener una imagen del crecimiento desde la superficie del acero y poder saber también la longitud de estos.



Figura 69. En la parte inferior se aprecia el sustrato de acero con una ligera capa de SiO_2 . Los gránulos que se observan alrededor de esta capa se deben al catalizador, es decir, son moléculas de Fe.

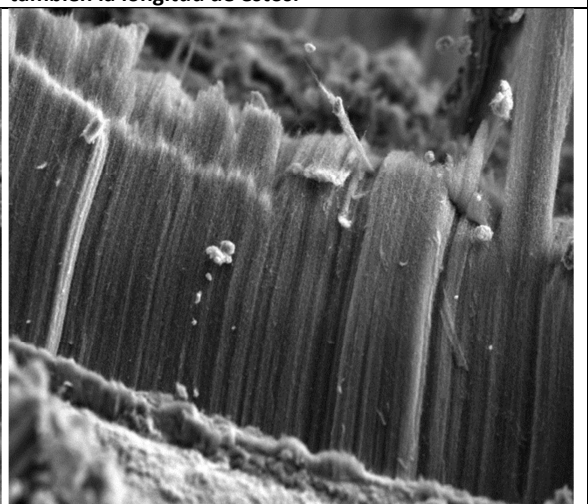


Figura 70. Vista desde otra perspectiva de la figura anterior. Se aprecian gránulos de Fe también a media altura. Esto se debe a que estequiométricamente hay más Fe del necesario y precipita por ello en otras partes a parte de en el sustrato.

6.4.1.2. Microscopia electrónica de transmisión (TEM)

También se analizaron los nanotubos de carbono en TEM:

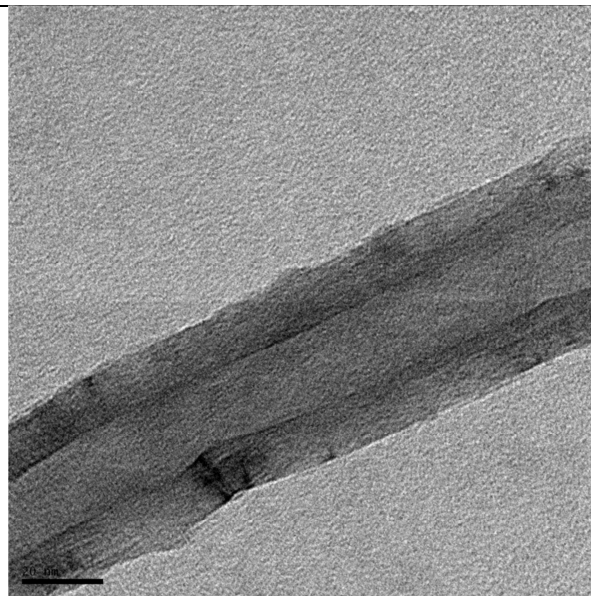


Figura 71. Nanotubo de pared múltiple de alta resolución.

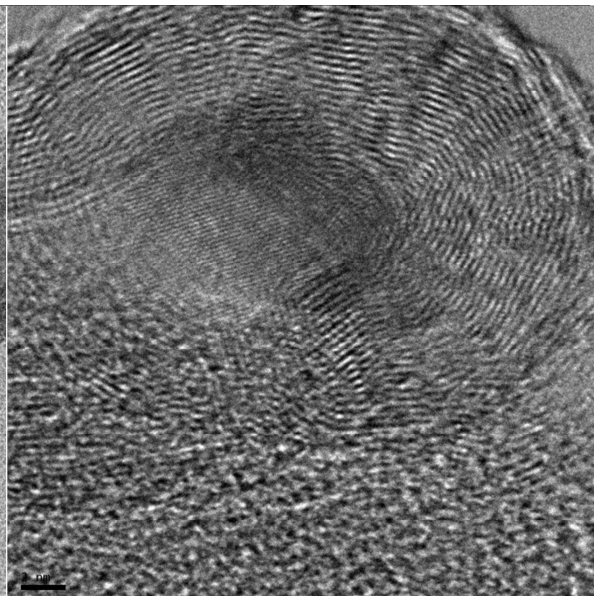


Figura 72. Micrografía de alta resolución donde se observa el extremo cerrado de un CNT.

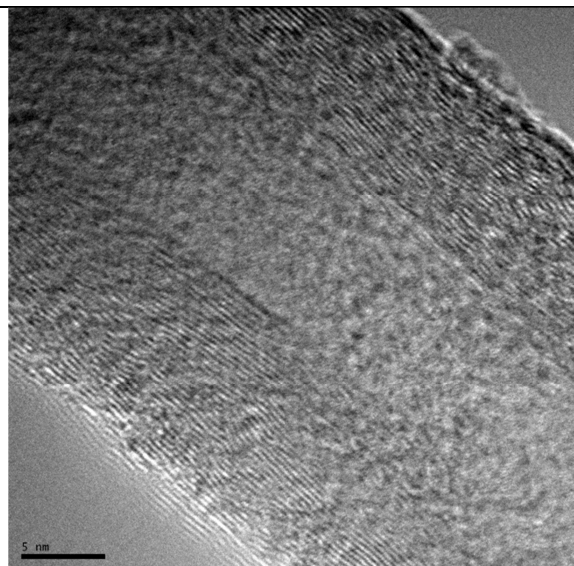


Figura 73. Imágenes de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) de nanotubos de capa múltiple (MWNT) observado.

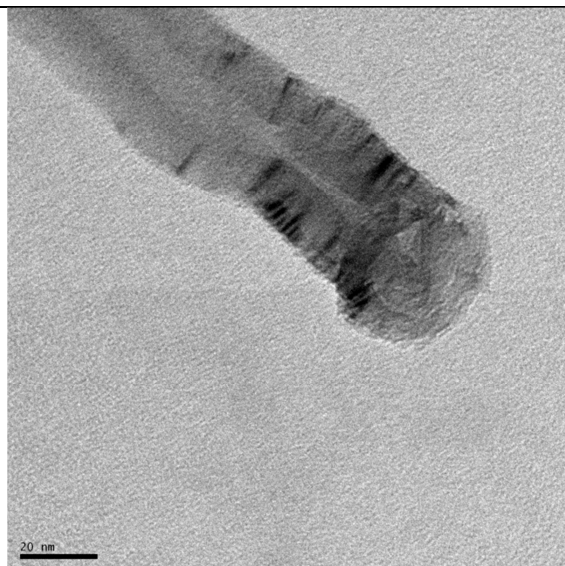


Figura 74. Micrografía de un MWNT con los extremos cerrados

6.4.2. Caracterización química

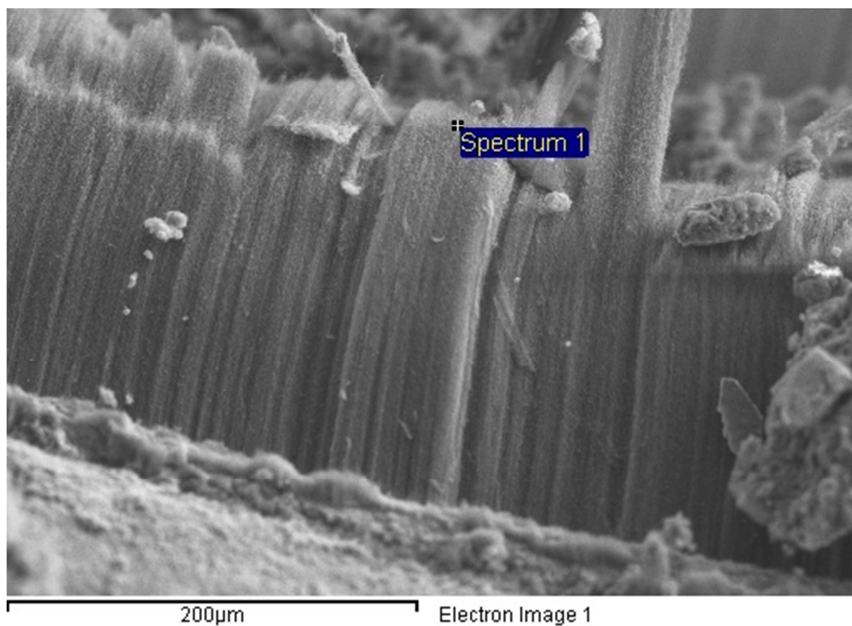
6.4.2.1. Microscopia electrónica de barrido (SEM)

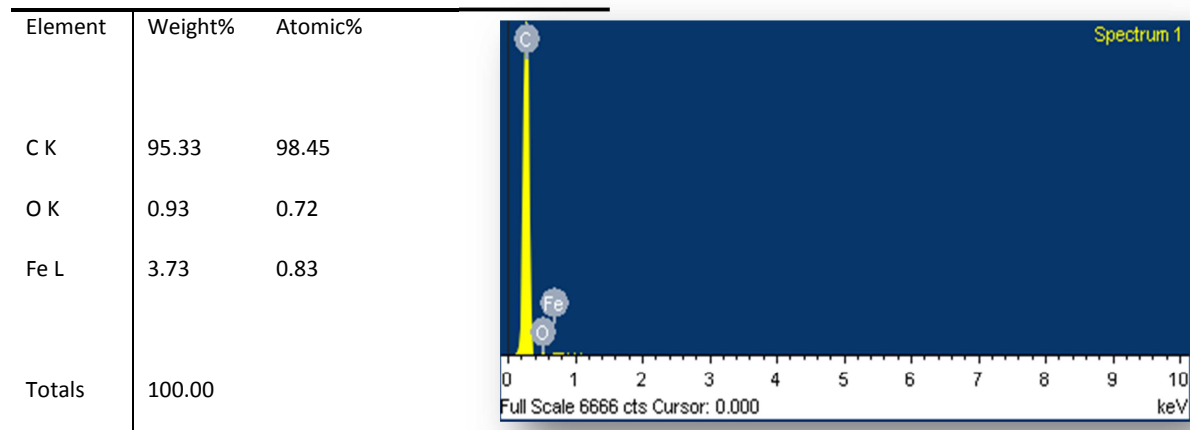
Análogamente al caso del sustrato de Silicio, a través de SEM se puede observar una imagen originada por los electrones retrodispersados. Ésta imagen revela diferencias en la composición química por diferencias de contraste.

A continuación se muestran varios análisis semicuantitativos en microscopia SEM para determinar cuál es el mecanismo de crecimiento de los CNT's crecidos en un sustrato metálico. En éstos se intenta llegar a una conclusión acerca de cuál es la hipótesis de crecimiento certera. Dichos análisis muestran el porcentaje en peso y atómico de los elementos en los diferentes puntos de análisis de una muestra. De esta forma se intentará determinar si el Fe como catalizador permanece en la superficie del sustrato y los nanotubos de carbono crecen a partir de ahí, o si efectivamente, la gota de Fe sube a medida que los nanotubos lo hacen también.

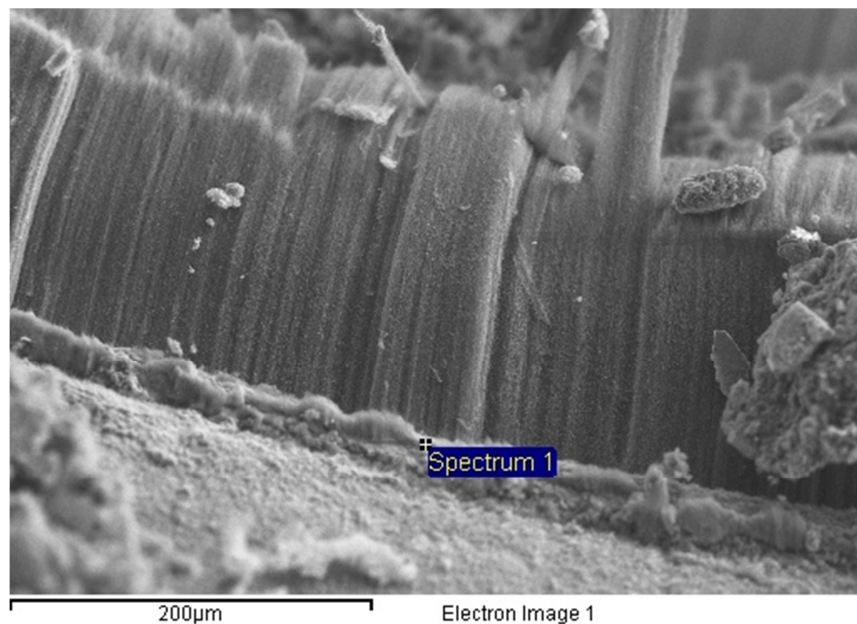
Se han analizado diferentes zonas:

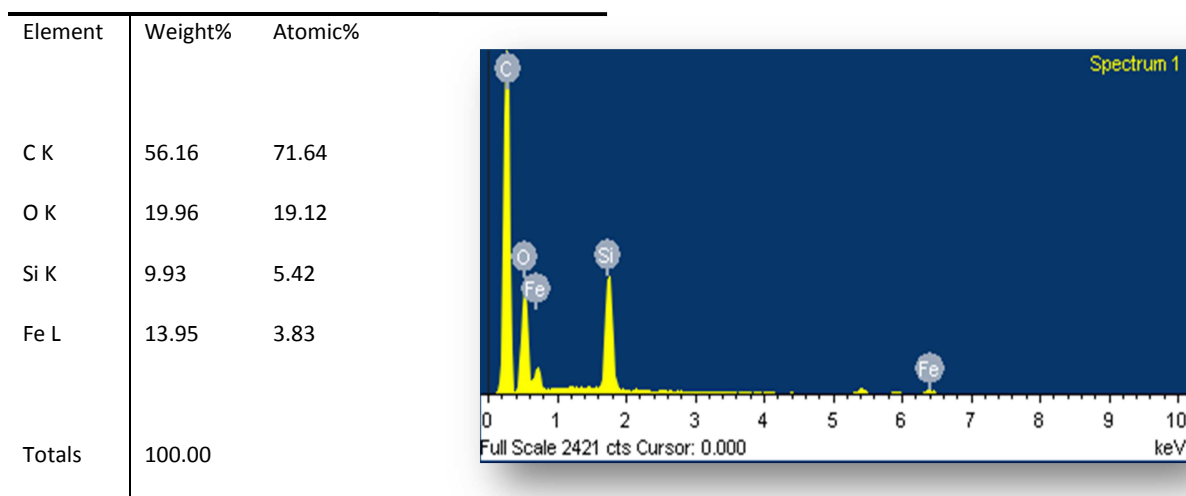
1) Zona 1



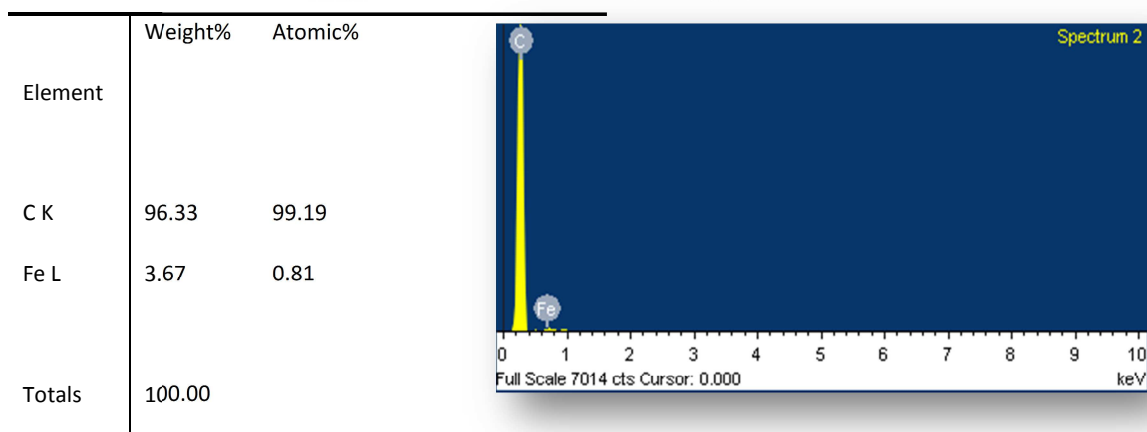
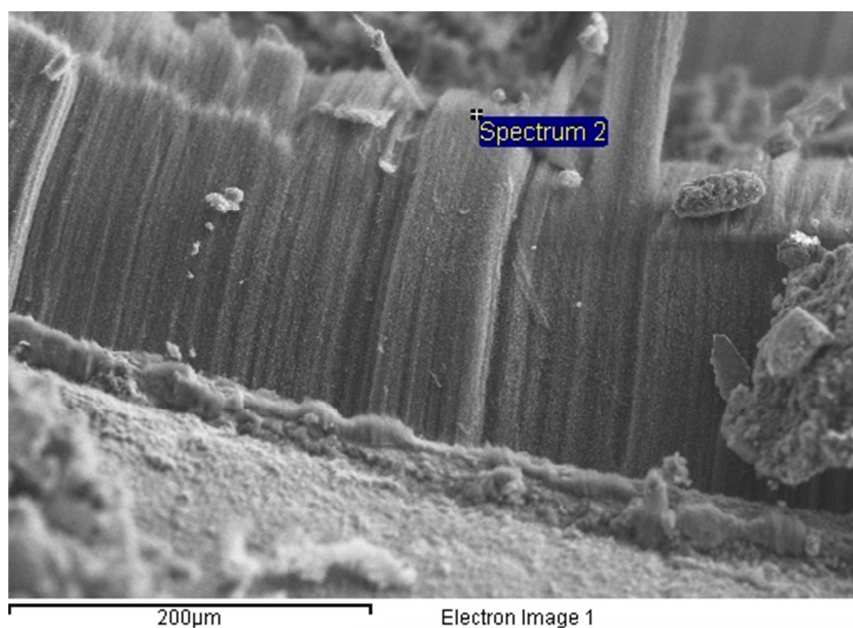


II) Zona 2

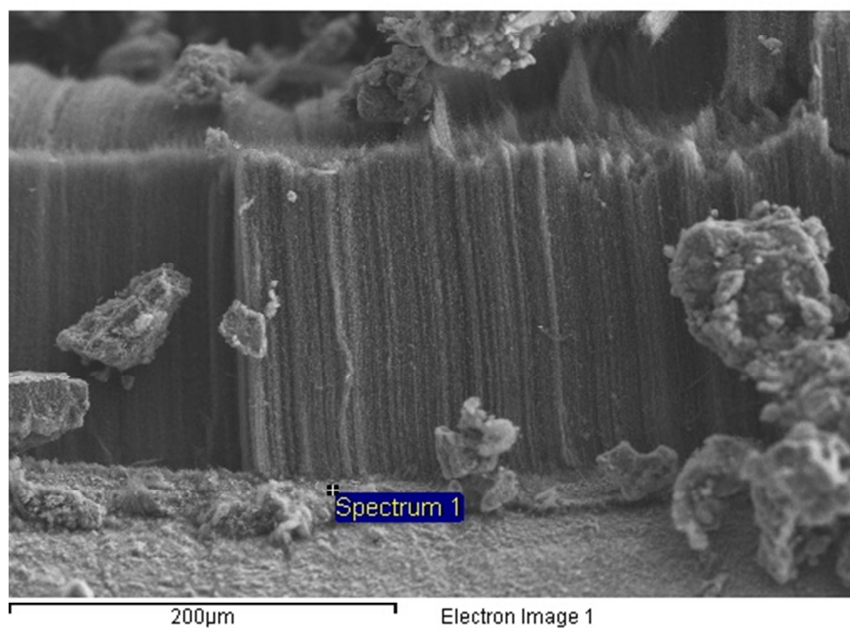




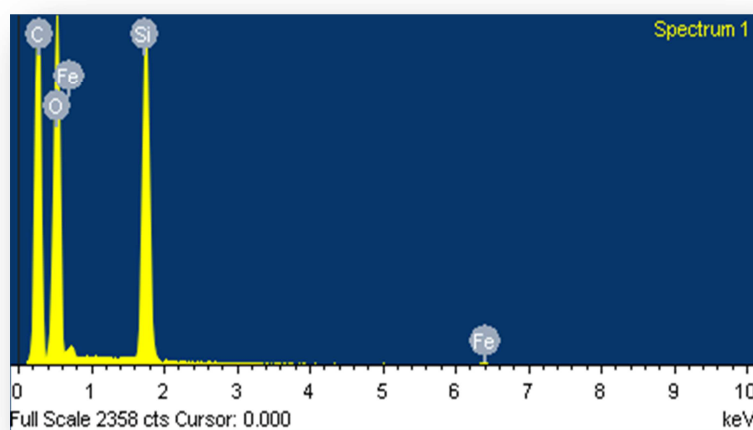
III) Zona 3



IV) Zona 4



Element	Weight%	Atomic%
C K	42.37	54.61
O K	36.09	34.92
Si K	16.41	9.05
Fe L	5.13	1.42
Totals	100.00	





A juzgar por los análisis semicuantitativos anteriores se pueden sacar distintas conclusiones:

En las zonas 1 y 3 que corresponden a la parte final del nanotubo se observa que solo hay evidencias de Carbono.

Sin embargo en las zonas 2 y 4, correspondientes a la parte del CNT en contacto con el sustrato se aprecia Fe, O y Si. El Oxígeno y Silicio se deben a la capa de SiO₂ formada a raíz de la descomposición del TEOS. El Fe se debe al ferroceno.

Con estos datos se podría defender la hipótesis de crecimiento en la que el Fe permanece junto al sustrato y no difundiéndose a través del nanotubo durante su crecimiento.

6.4.2.2. Microscopia electrónica de transmisión (TEM)

Para tener más evidencias del mecanismo de crecimiento se analizaron también los CNT's a través de TEM.

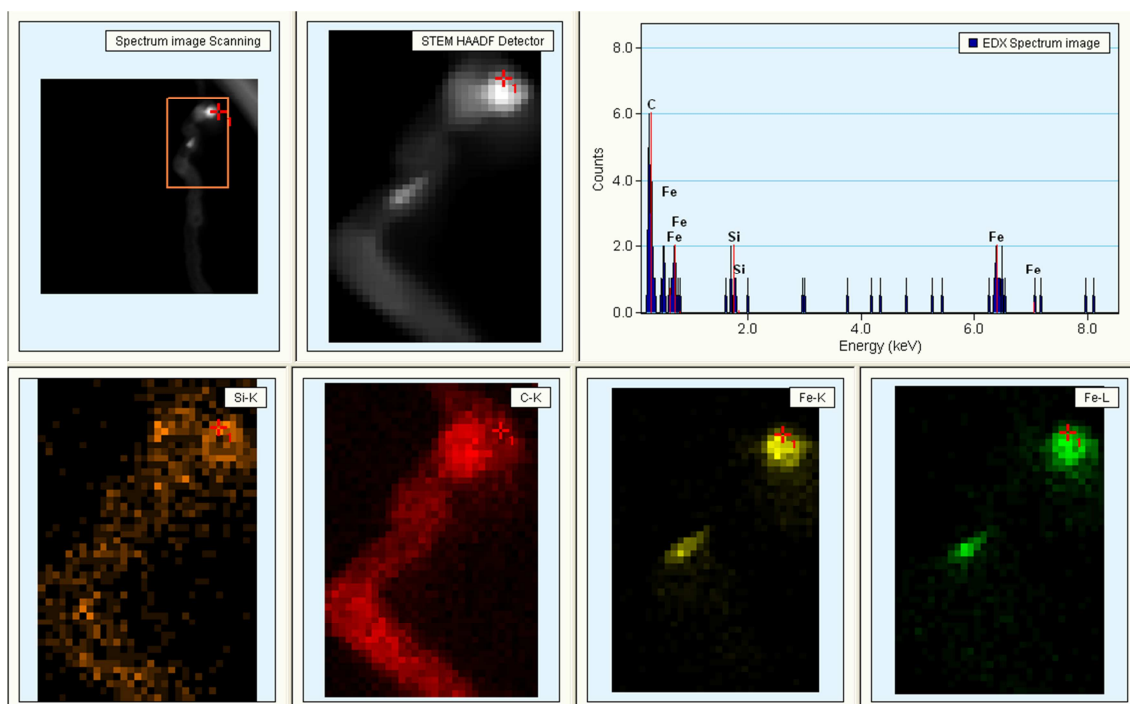


Figura 75. Mapeado del extremo a) de un CNT a través de TEM.

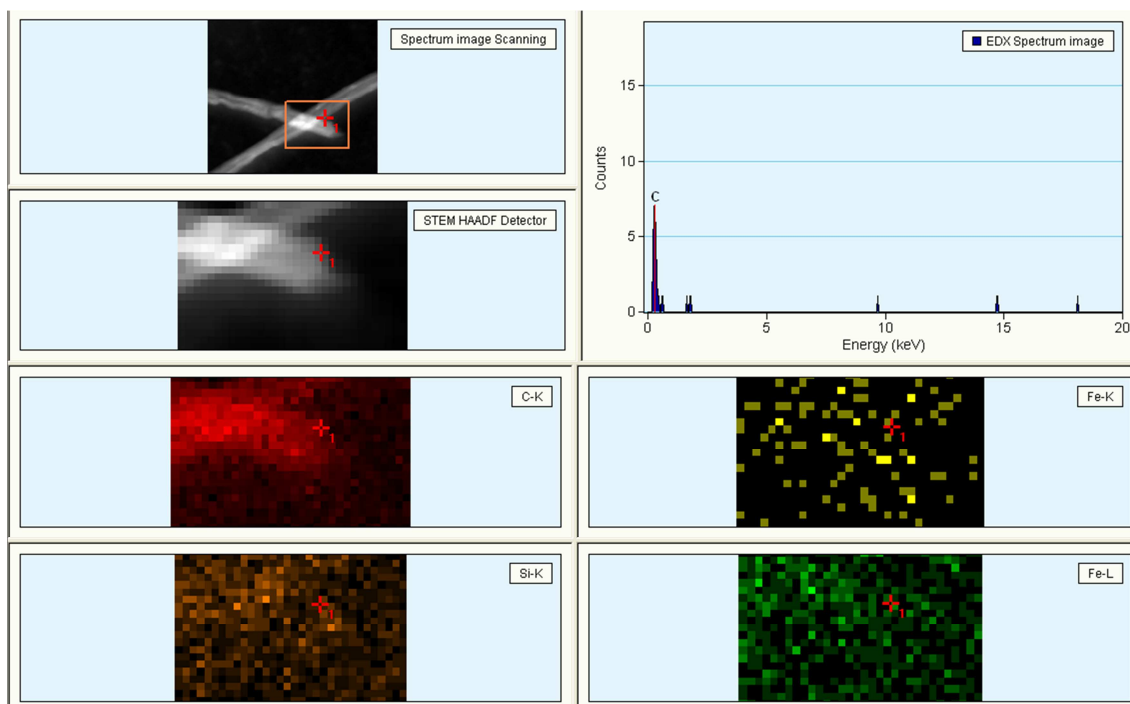


Figura 76. Mapeado del extremo b) de un CNT a través de TEM.

A través de estos datos, se podría asegurar que el crecimiento de los nanotubos corresponde a la hipótesis de crecimiento en la que el Fe, una vez que se deposita, permanece en el sustrato a pesar de que el carbono crezca a partir de él.

Se ha llegado a la conclusión a juzgar por el contenido de Fe y, además observando que el Si, (que pertenece a la capa de SiO₂ formada a partir de TEOS) obviamente también permanece en la superficie del sustrato y no difunde con los nanotubos.

Por lo tanto, gracias al análisis semicuantitativo hecho a través de SEM y el mapeado con microscopia TEM, está comprobado que el Fe permanece junto al sustrato. En consecuencia, lo más probable es que los nanotubos de carbono crezcan dejando el Fe al inicio del nanotubo comprobándose la hipótesis de la Figura 77. Modelo de la base de crecimiento.

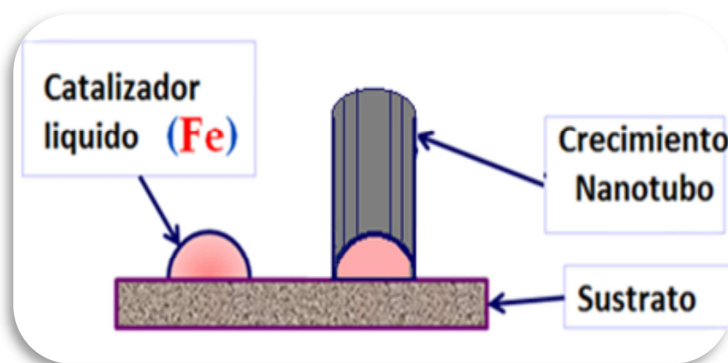


Figura 77. Modelo de la base de crecimiento.



6.5. Crecimiento en sustrato cerámico.

Por sus excelentes propiedades mecánicas los nanotubos de carbono pueden ser considerados elementos de refuerzo ideales para mejorar las propiedades mecánicas de los materiales cerámicos. Además la inclusión de nanotubos de carbono puede aportar una segunda función en el material compuesto, por ejemplo impartir conductividad eléctrica y térmica o mejorar la resistencia al desgaste por rozamiento, a la abrasión y al impacto.¹⁷ Es por estos motivos por los que se intentó obtener cerámicos reforzados por nanotubos de carbono.

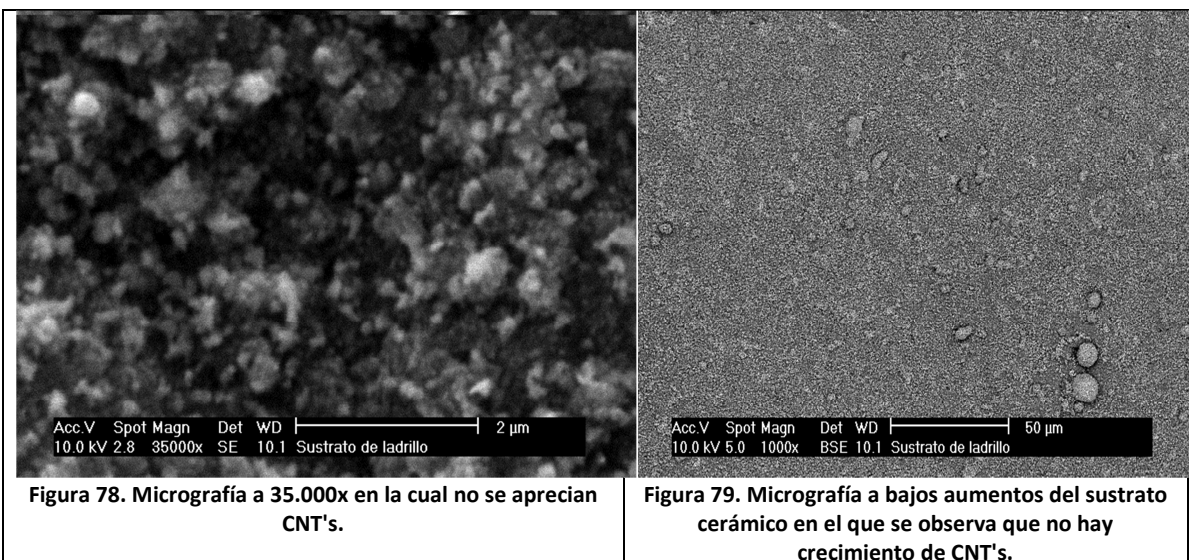
6.5.1. Caracterización morfológica

6.5.1.1. Microscopia electrónica de barrido (SEM)

i) SIN tratamiento con TEOS

Inicialmente se procedió a hacer la síntesis sin TEOS, cuyos resultados, muestran claramente que no fue posible crecer nanotubos de carbono en cerámica.

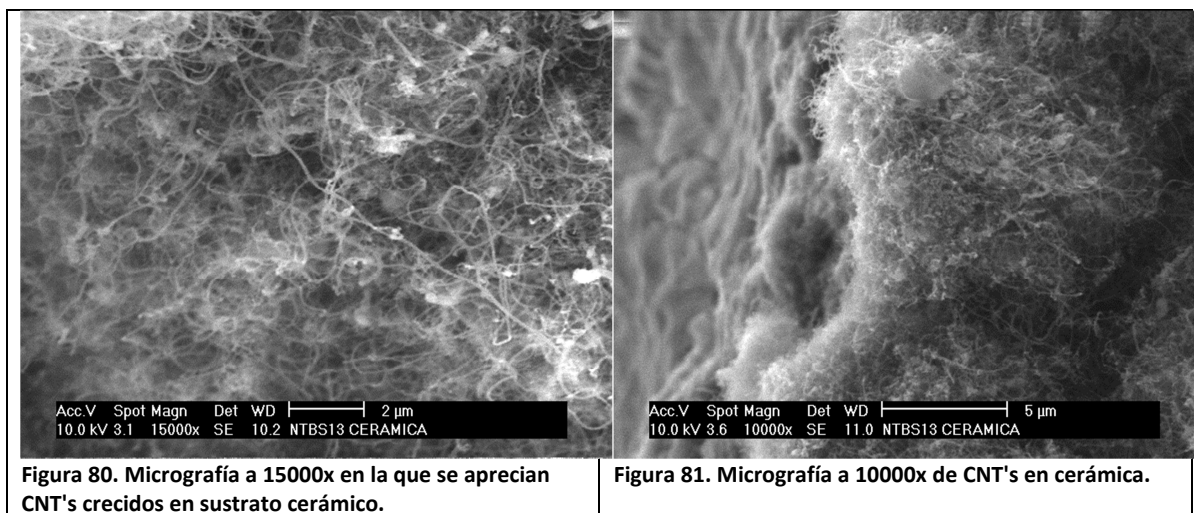
Los resultados se muestran en las siguientes micrografías en las que se observan que no hay crecimiento de CNT's:



ii) CON tratamiento con TEOS.

Como se puede observar no se consiguió crecer nanotubos de carbono en la superficie cerámica. Por tanto se volvió a introducir Tetraetil Ortosilicato (TEOS) antes que la disolución de Tolueno Ferroceno para crear esa capa de SiO_2 que permite que crezcan los nanotubos de carbono.

Con dicho procedimiento si se consiguió crecer nanotubos de carbono de buenas dimensiones y propiedades como se muestra en las siguientes micrografías:



6.5.2. Caracterización funcional

Resistencia a los agentes químicos, alta dureza, resistencia a altas temperaturas, gran resistencia a compresión... Éstas son solo algunas de las propiedades de los materiales cerámicos¹⁸. Otra de sus propiedades es que son dieléctricos, es decir, no conducen la electricidad. Una de las posibles aplicaciones de crecer CNT's en un sustrato cerámico es el de conseguir que éste sea conductor de electricidad. Por ello se procedió a analizar la conductividad eléctrica de estos una vez crecidos CNT's en su superficie. El método para ello fue el explicado en el apartado *Caracterización funcional: Conductividad eléctrica*.

Se analizó la resistencia superficial resultando ser de en torno a 37.5 ± 13.6 Ohm/sq (Ohmios por cuadrado). Este valor se encuentra en el rango de carga electrostática de disipación con el que se trabaja en aplicaciones ingenieriles, por lo que los resultados son buenos y aplicables a futuros procesos. En la figura 82 se presenta una fotografía de un LED conectado a un ladrillo y a una batería, demostrando la capacidad de flujo de corriente del material.

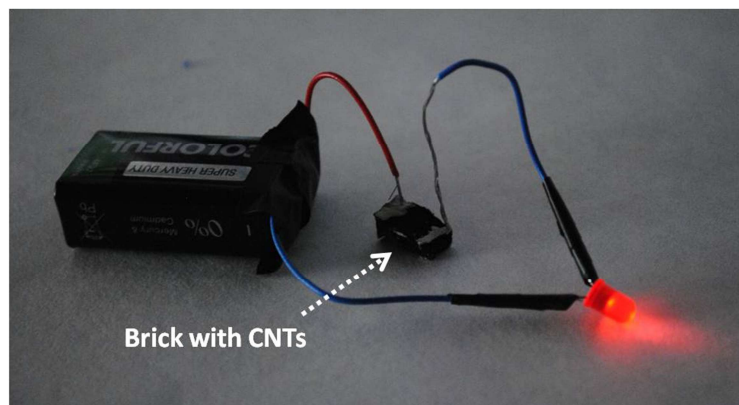


Figura 82. Un LED en serie con una pieza de ladrillo convencional, iluminado por una batería. La integración de CNT's en la superficie de un ladrillo lo hace conductor eléctrico.

6.6. Crecimiento en Fibra de Carbono

i) Sin tratamiento superficial previo con TEOS

Análogamente a los casos anteriores, se procedió a hacer síntesis introduciendo en el tubo tejido de fibra de carbono. Primeramente se hizo sin utilizar TEOS, obteniendo resultados donde apenas había crecimiento de nanotubos de carbono. Eran de esperar éstos resultados fruto de las experiencias anteriores.

A continuación se muestran dichos resultados en las siguientes micrografías:

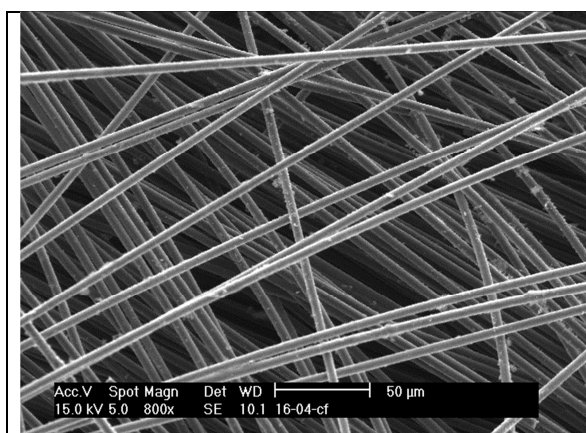


Figura 83. Micrografía a bajos aumentos de hilos de fibra de carbono sin CNT's.

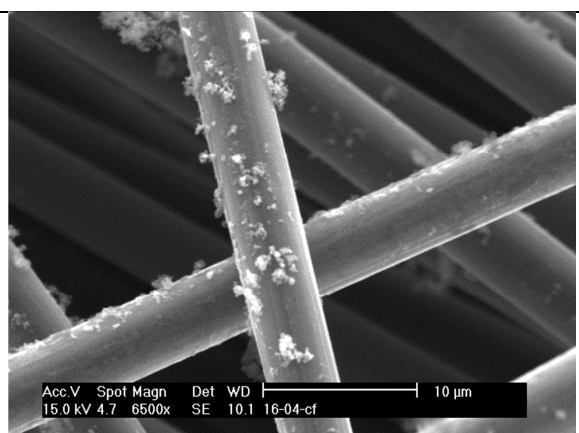


Figura 84. Micrografía a más aumentos en la que apenas se aprecian CNT's.

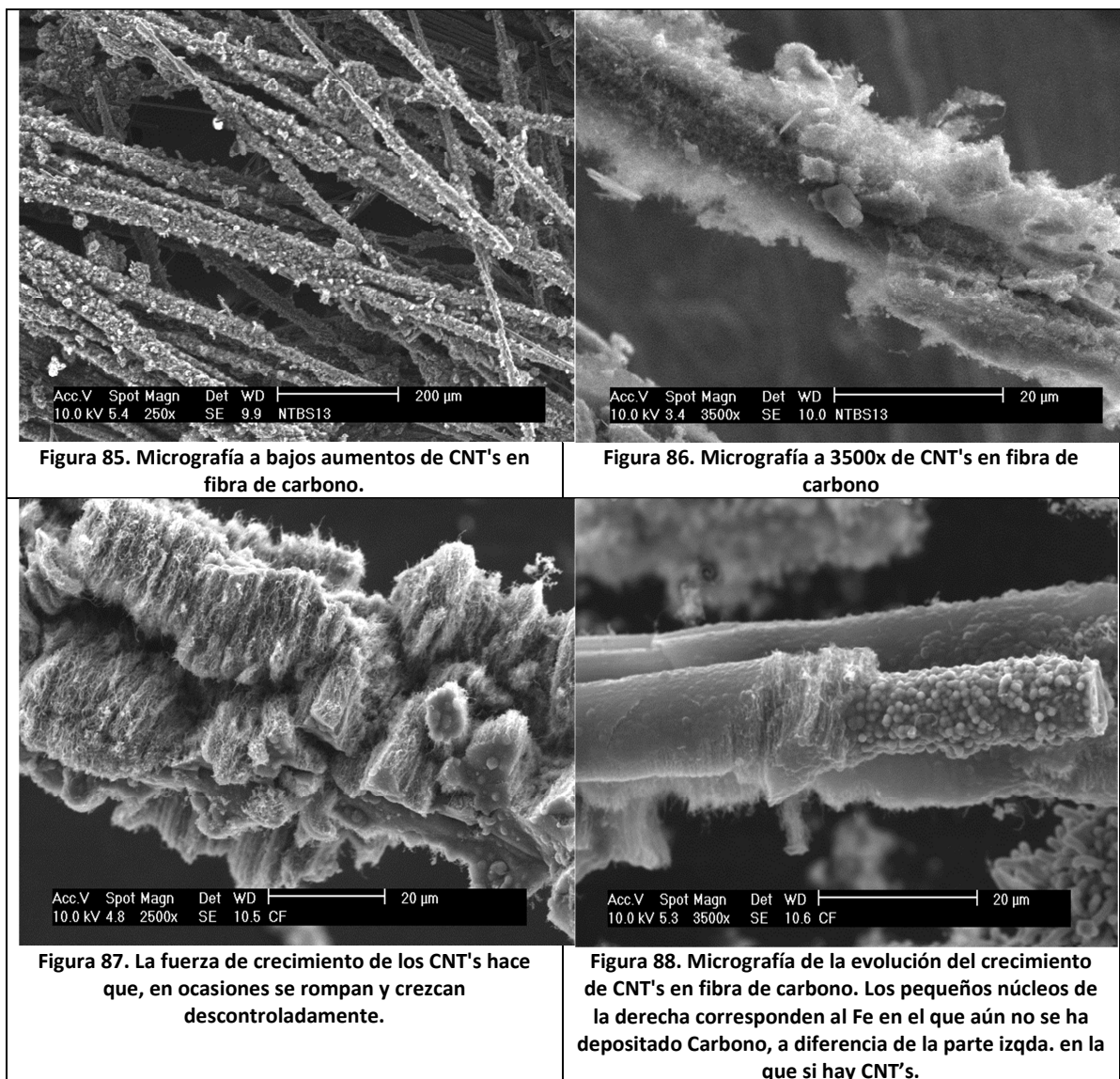


- ii) Con tratamiento superficial de TEOS

6.6.1. Caracterización morfológica

6.6.1.1. Microscopia electrónica de barrido (SEM)

A continuación, se introdujo TEOS, para crear esa deseada capa de SiO_2 en la fibra de carbono. He aquí los resultados que se obtuvieron:



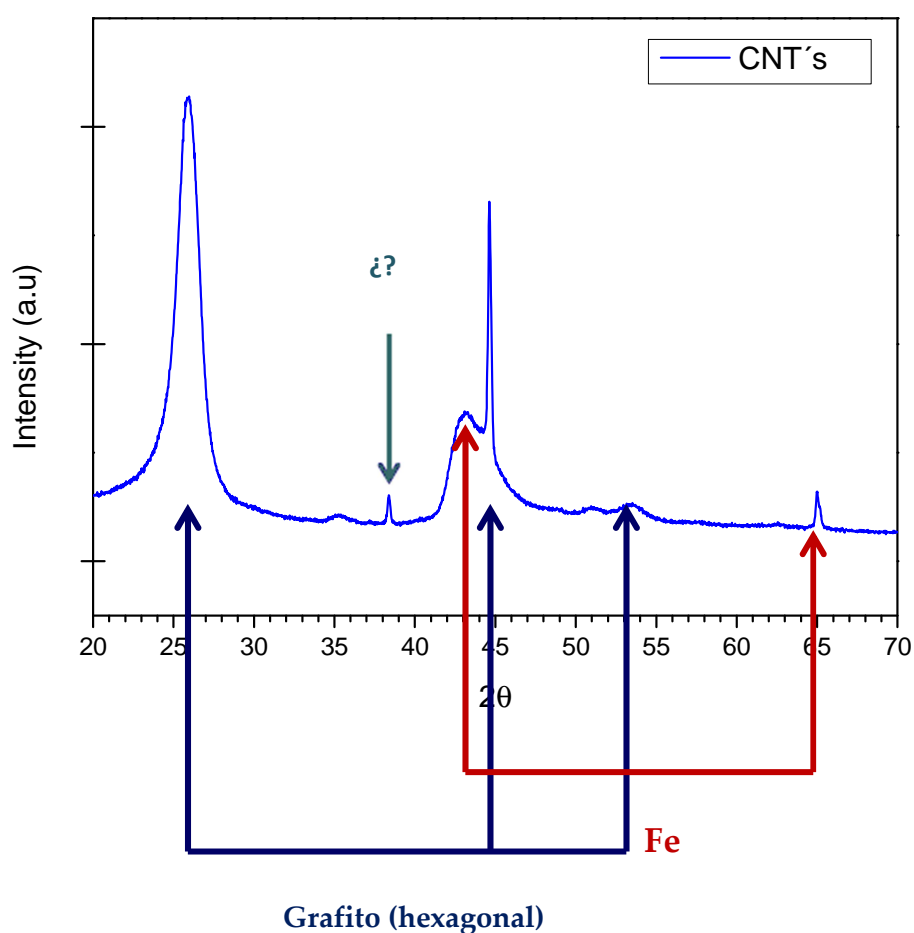
Por tanto, el crecimiento de nanotubos de carbono en tejido de fibra de carbono fue también logrado.

No obstante, uno de los problemas de crecer CNT's en fibra de carbono es que las partículas del catalizador (Fe) atacan a la fibra de carbono debilitándola en terminadas zonas, empeorando sus propiedades intrínsecas. La buena noticia de crecer CNT's utilizando TEOS es que al formarse la película de SiO_2 cabe esperar que actúe como una capa protectora no permitiendo el ataque de Fe en la fibra.

Por tanto, el reforzamiento de estas fibras de carbono con CNT's conseguirá una mejora de la resistencia a la tracción y módulo de elasticidad, ya que los CNT's compartirán los esfuerzos con la fibra.

6.7. Rayos x

Se analizaron también una de las muestras obtenidas a través de difracción de rayos x (DRX). El diagrama obtenido se muestra a continuación:



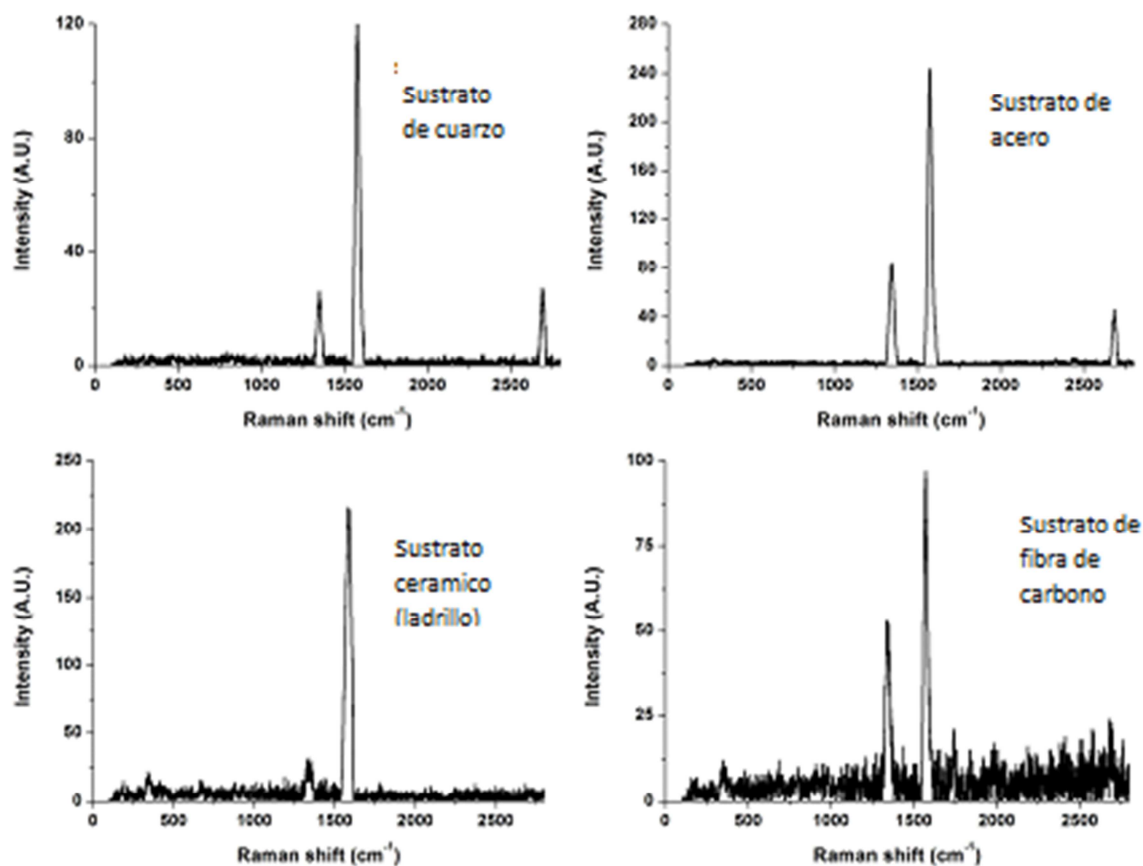
Como se puede observar, los resultados son obvios ya que éste presenta una serie de picos de difracción que han sido adjudicados a la fase grafito y a la fase de hierro cubico.

Sin embargo, no ha sido posible identificar alguno de los picos de difracción. Quizás sea porque la muestra estaba algo contaminada debido a la manipulación, o extracción del tubo.

6.8. Raman

Además de los anteriores análisis se llevó a cabo un análisis de espectroscopia Raman. Éste permite explorar de modo extenso y con una única técnica experimental una muestra que contenga CNT's de distintas características. A las ventajas de proporcionar información detallada sobre la estructura geométrica, electrónica y vibracional de los diferentes CNT's presentes en la muestra¹⁹, la espectroscopia Raman añade las de ser una técnica no invasiva, que no requiere preparación de la muestra y que puede utilizarse en distintos entornos, por lo que también se puede usar en la caracterización de CNT's empleados en dispositivos varios. Como resultado de todas estas ventajas, se puede afirmar que la espectroscopia Raman se ha convertido en una de las técnicas más utilizadas en el estudio y caracterización de CNT's, especialmente de los de pared única.

A continuación se muestra una comparación de los espectros Raman para las muestras de CNT's crecidos en diferentes superficies:



El espectro muestra alguna variación en los picos de intensidad relativa de Raman para los distintos sustratos. La intensidad del modo G (1581 cm⁻¹) es más alta que el del modo D (1359 cm⁻¹), lo que demuestra que hay una evidencia del alto grado de grafitización de los nanotubos de Carbono, como era de esperar ya que estos son láminas de grafito enrolladas como se explicó en el apartado *Propiedades nanotubos de carbono*.

7. CONCLUSIONES

En las distintas síntesis de nanotubos de carbón en las que se utilizó el método de spray pirolisis. Se determinó que el proceso de crecimiento de nanotubos de carbono comienza con la activación de partícula de catalizador sobre la superficie, seguido por la difusión del carbono, la saturación y el inicio de la formación de CNT perpendicularmente al sustrato.

Al intentar crecer nanotubos de carbono en distintos sustratos se verificó que no era posible conseguir un crecimiento de éstos debido a las interacciones entre la superficie de los CNT's con los sustratos en cuestión. Por tanto se utilizó Tetraetil Ortosilicato para crear una capa de SiO_2 con el fin de que el catalizador (Fe en este caso) se depositara en un sustrato distinto al del cuarzo. Dicho "estabilizador" haría que el Fe permaneciera inalterable, y, al suceder esto, el Tolueno se adheriría a él y comenzaría así el proceso de crecimiento de los CNT's.

Por tanto, el papel de la capa de SiO_2 es suplantar el sustrato real como una superficie activa para el crecimiento de CNT.

De este modo, se consiguió crecer nanotubos de carbono en sustratos convencionales en ingeniería, tales como cerámicos, metálicos y fibra de carbono.

Posteriormente se analizó su morfología, estudiando en el caso del crecimiento en Silicio y acero los posibles mecanismos de crecimiento de estos.

Además de esto, para el cerámico, se demostró que el crecimiento de CNT's en éste, consigue que haya conductividad eléctrica superficial.



8. LINEAS FUTURAS DE INVESTIGACIÓN

Para futuros trabajos sobre el tema, se hacen las siguientes recomendaciones:

- _Tratar de esclarecer el mecanismo de crecimiento en cada uno de los sustratos estudiados por otras técnicas de caracterización
- _Optimizar el crecimiento de CNT en el sustrato cerámico aumentando el tiempo de TEOS para intentar suavizar la superficie.
- _Calcular la diferencia resistencia de rotura de la fibra de carbono reforzada con CNT's.,
- _Estudiar la influencia de otra frecuencia de los dispositivos piezoeléctricos
- _Estudiar aplicaciones de crecer CNT's en acero y cerámica a parte de las descritas.
- _Optimizar el método de síntesis para obtener nanotubos en continuo.
- _Utilizar catalizadores que no han sido probados, como lo es el Cobalto o Níquel.



REFERENCIAS

-
- ⁹ Nanotecnología en España. Jaime Sánchez, Héctor guerrero, Susana Martin..
- ² Euroresidentes.com Estudio y futuro de CNT's
- ³ Aplicaciones actuales y futuras de los nanotubos de carbono. María Jesús Rivas Martínez, José Román Ganzer, maría Luisa Cosme Huertas.
- ⁴ Physicsworld magazine. Katie Pennicott
- ⁵ Aplicaciones actuales y futuras de los nanotubos de carbono. María Jesús Rivas Martínez, José Román Ganzer, maría Luisa Cosme Huertas.
- ⁶ M. Kumar, Y. Ando Chemical Physics Letters 374 (2003) 521–526
- ⁷ S. R. C. Vivekchand, L. M. Cele, F. L. Deepak, A. R. Raju, A. Govindaraj, Chem. Phys. Lett. 386 (2004) 313
- ⁸ Mineralogía de Silicatos Tectosilicatos: Sílice. Magdalena Rodas
- ⁹ <http://mems.conocimientos.com.ve/2010/01/mecanismo-de-crecimiento-de-los.html>
- ¹⁰ Nanomaterials. Dieter Vollath. Ed. WILEY-VCH
- ¹¹ R. T. K. Baker and P. S. Harris: 'Chemistry and physics of carbon', 83; 1978, New York, Marcel Dekker.
- ¹² Thostenson ET, Chou TW. Carbon nanotube networks: Sensing of distributed strain and damage for life prediction and self healing. Adv. Mater 2006; 18:2837-41
- ¹³ Solid State chemistry and its applications. Anthony R. West.
- ¹⁴ Williams, D. B. y Carter, C. B. 1996. Transmission Electron Microscopy. Springer, Nueva York.
- ¹⁵ Solid State chemistry and its applications. Anthony R. West.
- ¹⁶ . Principios de Análisi instrumental Autores Skoog and Crouch and Hooler. Sexta edición. Edotial ZEN GAGE Learning Capítulo 18. Espectroscopia raman
- ¹⁷ Nanotubos de carbono en materiales cerámicos: Aldo R. Boccaccini, Department of Materials, Imperial College London, Prince Consort Rd., London SW7 2BP, UK
Maria Cannio, Department of Materials and Environmental Engineering, University of Modena and Reggio Emilia, 41100 Modena, Italia
- ¹⁸ Ingeniería de la cinética química. J.M. Smith
- ¹⁹ M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito, A. Jorio, "Raman spectroscopy of carbon nanotubes", Phys. Rep. 409, 47-99 (2005).